

LE
JOURNAL
DE
PHYSIQUE

Fondé par J.-Ch. d'ALMEIDA

ET LE
RADIUM

Fondé par Jacques DANNE

PUBLICATION DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

Subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement

ANNÉE 1947

TOME VIII — SÉRIE VIII

SOCIÉTÉ JOURNAL DE PHYSIQUE, ÉDITEUR

Administration :

12, place de Laborde, PARIS-VIII^e

Téléphone : LABORDE 23-38

Rédaction :

10, rue Vauquelin, PARIS-V^e

Téléphone : Gobelins 11-02

TABLE DES ARTICLES DU TOME VIII

G. Allard. — Étude théorique sur le défaut de masse et la stabilité des noyaux lourds.....	65
G. Allard. — Détermination de la valeur la plus probable des grandeurs statistiques. I. Généralités.....	212
G. Allard. — Détermination de la valeur la plus probable des grandeurs statistiques. II. La vie moyenne des éléments radioactifs.....	262
E. N. da C. Andrade. — L'écoulement des métaux.....	313
E. Arnous. — Lois de probabilité en Mécanique ondulatoire.....	87
G. Barrère. — Spectres d'absorption et d'émission <i>L</i> du dysprosium.....	72
J. Barriol. — Étude de la diffusion de la lumière par un cristal de chlorure de sodium (cas des radiations visibles).....	327
J. Barriol et J. Chapelle. — Contribution à l'étude des vibrations des longues chaînes carbonées..	8
F. Bertein. — Action d'un champ électrostatique sur une surface de mercure.....	352
L. Bloch. — Remarques sur la théorie du noyau.....	161
R. Bouchez et G. A. Renard. — Intensités absolues des rayonnements émis par ⁸² V.....	289
R. Bouchez, R. Daudel, P. Daudel et R. Muxart. — Variation de la période du nuclide ⁷ Be en fonction du degré d'ionisation de l'atome.....	336
P. Caldirola. — Désintégration du noyau Be ₈ par choc des électrons rapides.....	155
Z. Carrière. — Critérium de sensibilité des jets gazeux et des flammes aux ondes sonores.....	225
P. Cèr. — Action des neutrons lents sur l'azote par la méthode de la plaque photographique...	83
R. Daudel, M. Jean et M. Lecoïn. — Sur la possibilité d'existence d'un type particulier de radioactivité. Phénomène de création <i>e</i>	238
R. Daudel, R. Jacques, M. Jean, J. Ratier et P. Enoist. — Sur la théorie générale des désintégrations électroniques.....	257
J. Daudin. — Calcul des observations de grandes gerbes.....	301
J. Daudin et A. Loverdo. — Discussion de nouvelles expériences sur les grandes gerbes de l'air (gerbes d'Auger).....	233
J. Duclaux. — L'association dans les gaz et la liquéfaction.....	94
J. Duclaux et V. Ericout. — Réfractométrie de précision. Réfraction et dispersion de l'eau...	185
I. Epelboïm. — Sur le comportement d'un réseau de fils ferromagnétiques dans le domaine des ondes centimétriques.....	251
N. J. Félici. — Machines électrostatiques puissantes.....	1
S. R. de Groot. — Détermination des constantes de diffusion thermique et de diffusion ordinaire à partir des résultats expérimentaux de l'effet Soret pur.....	129
S. R. de Groot. — Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles. I. Corps simples.	188
S. R. de Groot. — Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles. II. Diffusion thermique et phénomènes connexes.....	193
A. Guinier et G. Fournet. — Facteurs de correction dans les mesures de la diffusion des rayons X aux faibles angles.....	345
M. Haissinsky et B. Pullman. — Une technique d'étude des réactions d'échange isotopique...	33
T. Kahan. — Interféromètre pour micro-ondes hertziennes.....	192
J. Le Bot. — Un nouvel émetteur d'ondes ultra-courtes amorties.....	142
C. Legrand. — Étude des couches minces et superficielles par les rayons X : utilisation des méthodes par réflexion.....	361
A. Lévioldi et V. Luzzati. — Sur un silicate de cadmium luminescent.....	306
A. Lévioldi et V. Luzzati. — Sur un silicate de cadmium luminescent (<i>suite</i>).....	341
R. Lochet. — Un nouveau montage pour l'analyse spectrale quantitative.....	61
M^{lle} J. Louisfert. — La structure et les liaisons intermoléculaires des molécules d'eau ou des groupements OH, contenus dans divers cristaux, déterminées au moyen des spectres d'absorption infrarouges (0,9 à 2,3 μ), avec des radiations polarisées ou non polarisées. I..	21

M ^{lle} J. Louisfert. — La structure et les liaisons intermoléculaires des molécules d'eau ou des groupements OH, contenus dans divers cristaux, déterminées au moyen des spectres d'absorption infrarouges (0,9 à 2,3 μ) avec des radiations polarisées ou non polarisées. II.	45
M ^{me} N. Marty. — Efficacité des compteurs à rayons γ .	29
M. Parodi. — Sur les quadripôles ayant leurs impédances itératives proportionnelles à celles d'un quadripôle donné.	140
M ^{lle} M. Perey. — « Pouvoir émanateur » de composés de lanthane actinifère.	179
G. Petiau. — Les équations d'ondes du second ordre dans la théorie du méson.	116
G. Petiau. — Sur les équations d'ondes du second ordre pour les corpuscules de spin $\frac{h}{4\pi}$ dans les champs extérieurs.	134
G. Petiau. — Sur l'approximation non relativiste de l'équation d'ondes du méson dans un champ de force central.	276
M. Poittevin. — Tubes à rayons X à foyer linéaire de grande brillance.	102
F. Pollaczek. — Théorie du câble coaxial.	215
F. Pollaczek. — Théorie du câble coaxial (<i>suite</i>).	244
B. Pullman et M. Haissinsky. — Échange isotopique dans les systèmes $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{++}$ et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{++}$.	36
J. Rabinovitch et V. Kunzl. — A propos de la variation thermique de la biréfringence magnétique de quelques liquides organiques.	111
G. Ribaud. — Le chauffage de substances peu conductrices par courants induits de haute fréquence.	97
M. Risco. — Images microscopiques correspondant à un électron illuminé.	123
M. Risco. — Le principe de Huyghens dans l'optique des corps en mouvement.	282
M ^{lle} A. Serres. — Paramagnétisme de quelques composés du manganèse.	146
S. Slansky. — La notion du centre de gravité en mécanique ondulatoire relativiste.	56
F. Suzor. — Portée dans l'aluminium des radioéléments Zr 17 h, Te 77 h, Mo 67 h projetés lors de la fission de l'uranium.	39
S. T. Tsien, C. Marty et B. Dreyfus. — Sur l'estimation rapide des énergies d'électrons de vitesses moyennes et faibles.	269
S. T. Tsien, Z. W. Ho, R. Chastel et L. Vigneron. — Nouveaux modes de fission de l'uranium. Tripartition et quadripartition.	165
S. T. Tsien, Z. W. Ho, R. Chastel et L. Vigneron. — Nouveaux modes de fission de l'uranium. Tripartition et quadripartition (<i>suite</i>).	200
C. P. Victor. — Analyse des quantités de radium et de radiothorium présentes dans une source de mésothorium sans traitement chimique.	298
J. Villey. — La tuyère de Laval non isentropique à gaz parfait.	105
T. Vogel. — Transparence au son de panneaux élastiques encollés de matériaux poreux.	151
L. Weil et M ^{lle} S. Marfoure. — Variation thermique du champ coercitif du nickel aggloméré.	358
F. Wolfers. — Effets Doppler et Compton, interférences, lois de Descartes et agitation thermique. Relations entre ces phénomènes.	14
J. Yvon. — La notion quantique de mélanges et ses applications.	182

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

MACHINES ÉLECTROSTATIQUES PUISSANTES

Par NOËL J. FELICI.

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal (Grenoble).

Sommaire. — Exposant les résultats de recherches à la fois théoriques et expérimentales sur les machines électrostatiques, recherches ayant pour but de faire de ces machines des générateurs mécaniques de qualités comparables à celles des machines électromagnétiques, l'auteur établit les conditions très générales auxquelles doit satisfaire une machine électrostatique puissante.

Partant du résultat théorique que la puissance d'une machine électrostatique parfaite doit croître comme la densité d'énergie maxima dans le milieu fluide qui l'entoure, l'auteur établit que l'on devrait pouvoir multiplier par 500 ou 1000 la puissance des machines électrostatiques par simple élévation de la pression de l'air. Ce résultat n'ayant jamais été obtenu, l'auteur en cherche les raisons et est conduit à écarter tout d'abord les *transporteurs isolants*, bien qu'ils soient à la mode depuis 80 ans et aient connu un renouveau de faveur à la suite des travaux de Van de Graaf. Il montre que, seuls, les *transporteurs conducteurs* peuvent permettre d'utiliser efficacement les diélectriques fluides à grande rigidité, mais à la condition de posséder un « maître-couple » suffisant, les lames de clinquant traditionnelles étant tout à fait défectueuses.

L'auteur rappelle ensuite la nécessité d'un fonctionnement thermodynamiquement réversible, déjà réclamé par Maxwell et oublié depuis, afin d'éviter toute dégradation d'énergie, la réversibilité rigoureuse, assurant un rendement électrique de 100 pour 100, étant beaucoup plus aisée à obtenir que dans les machines électromagnétiques où subsistent des pertes incompressibles (effet Joule, hystérésis magnétique, etc.).

L'auteur établit enfin les caractéristiques que doit posséder le milieu fluide enveloppant la machine, savoir une faible masse spécifique à rigidité diélectrique égale, ce qui le conduit à écarter les gaz lourds comme le fréon ou l'hexafluorure de soufre en faveur de l'air et même de l'hydrogène, sous des pressions suffisantes.

I. Principes généraux de la théorie.

Introduction. — L'exposé qui va suivre concerne les moyens d'obtenir, dans le cadre des possibilités techniques actuelles, des machines électrostatiques comparables, par leur puissance spécifique, leur rendement, leur robustesse et leur sécurité, aux autres générateurs électriques, et, par suite, très supérieures aux machines électrostatiques effectivement réalisées jusqu'à ce jour.

La plupart des recherches dont il va être question ont été effectuées depuis plusieurs années déjà. Si leurs résultats ne sont publiés que maintenant, c'est essentiellement en raison de la situation difficile où se trouvaient le travail scientifique et l'activité industrielle en France pendant les dernières années de la guerre. Il était à craindre que les principes dont

il va être question ne fussent mis en œuvre à l'étranger, alors que les circonstances nous interdisaient toute réalisation importante, de telle sorte que même le bénéfice moral de l'invention échappât à l'auteur, comme il arrive communément aux inventeurs de notre Pays, dont les découvertes, souvent, ne sont appréciées que lorsqu'elles ont été appliquées ailleurs.

Dès la Libération, les circonstances étant devenues plus favorables, il a été possible, dans le Laboratoire d'Électrostatique du Centre national de la Recherche scientifique, dirigé par M. Néel, d'arriver à des réalisations assez probantes pour que, en fait comme en droit, le bénéfice moral et matériel n'en pût échapper aux inventeurs ou au C. N. R. S.

Dans ce qui va suivre, le côté proprement technique sera laissé dans l'ombre, comme relevant plus de

l'art de l'ingénieur que de la recherche scientifique. Nous nous attacherons plutôt à mettre en lumière les principes généraux, qui représentent une application intéressante de lois physiques connues à la vérité depuis fort longtemps.

Il convient, en effet, de reconnaître que le temps de Gramme et d'Edison est aujourd'hui dépassé, et que le progrès ne peut résider, en matière d'Électricité, qu'en l'application rationnelle de lois parfaitement établies par ailleurs. Celles de l'Électricité statique sont, de loin, les plus simples, et il est en vérité possible de reconnaître, par un seul mouvement de l'esprit, tous les caractères que doit posséder une machine électrostatique efficace, et de tracer à la technique le cadre dans lequel elle doit nécessairement se placer, à moins de se réduire à l'impuissance.

Influence du milieu diélectrique fluide sur la puissance des machines électrostatiques. —

Dans le langage traditionnel, on considère une machine électrostatique comme un générateur d'électricité. On distingue donc comme organes fondamentaux le producteur qui produit l'électricité (par frottement, influence; voire même source complète faite d'un transformateur et d'une valve, comme dans les machines genre Van de Graaf), le transporteur, conducteur ou isolant, qui charrie l'électricité et la transmet à l'appareil utilisateur. Ce langage n'est pas correct; on est habitué, aujourd'hui, à considérer comme essentiel non pas l'électricité, mais l'énergie électrique produite, et l'on interprète la production de cette énergie par la machine électrostatique comme résultant du travail qu'il est nécessaire de fournir pour faire mouvoir le transporteur chargé d'électricité malgré un champ électrique s'opposant à son mouvement. Nous conserverons pourtant les expressions traditionnelles. Les producteurs seront l'ensemble des organes fixes créant un champ électrique où se mouvront des organes mobiles électrisés, ou transporteurs.

Pour qu'une machine électrostatique soit puissante du point de vue énergétique, il faut que ses transporteurs soient soumis à de grandes forces, ce qui n'est guère possible dans l'air que nous appellerons ordinaire, c'est-à-dire à la pression atmosphérique. On sait bien que, dans cet air, les forces électrostatiques restent toujours très faibles, et qu'on a beaucoup de peine à les rendre sensibles.

Depuis 60 ans, on connaît le moyen d'augmenter la puissance des machines électrostatiques en remplaçant l'air ordinaire par de l'air comprimé, un autre gaz comprimé, voire de l'huile ou du pétrole. Mais on n'a jamais cherché à connaître quels résultats on devait attendre raisonnablement de cette substitution. Pendant longtemps, l'emploi de l'air comprimé a été présenté comme une curiosité sans intérêt pratique, passant après l'emploi de l'air chaud. Les

réalisations de machines électrostatiques à gaz comprimé se sont multipliées ces derniers temps (Van de Graaf [1], Joffe [2]), et l'on était très satisfait quand l'introduction de l'air comprimé ou du pétrole multipliait la puissance par deux ou trois (Joffe [3]).

Les possibilités effectives de l'emploi d'un milieu plus rigide électriquement que l'air ordinaire dépassent de bien loin de tels résultats, obtenus avec des appareils imparfaits. Appelons, en effet, ϵ le pouvoir inducteur spécifique, E_m la rigidité diélectrique de l'air ordinaire, c'est-à-dire la valeur du champ électrique pour laquelle cet air commence à s'ioniser. Cette notion de rigidité n'est pas absolue; on sait que la valeur du champ produisant l'ionisation n'est pas indépendante des autres données, mais varie avec la distribution générale des lignes de force. Elle représente toutefois une approximation utile pour ce qui va suivre. Si l'on remplace l'air par un autre fluide, de pouvoir ϵ' et de rigidité E'_m , quelle augmentation de puissance peut-il en résulter pour la machine? La densité d'électricité maxima portée par les transporteurs est proportionnelle à l'induction maxima pouvant exister dans le milieu fluide entourant la machine, donc à $\epsilon' E'_m$. Le courant transporté par les transporteurs, leur vitesse étant constante, est aussi proportionnel à cette grandeur. La différence de potentiel entre les pôles de la machine est, de son côté, proportionnelle au champ maximum pouvant exister, donc à E'_m . La puissance de la machine est donc proportionnelle à $\epsilon' E'_m \times E'_m = \epsilon' E_m^2$, c'est-à-dire à la densité d'énergie maxima pouvant exister dans le milieu fluide.

Si l'on remplace l'air ordinaire par de l'air comprimé, comme on le pratique souvent, ϵ' reste pratiquement égal à un, mais E'_m est considérablement augmenté. La puissance doit donc être amplifiée comme son carré. Voici les valeurs de E'_m trouvées expérimentalement [4] et les facteurs par lesquelles la puissance d'une machine doit être multipliée, pour diverses surpressions d'air entre 0 et 40 atm.

Pression (atm.).	0.	1.	2,5.	5.	10.
E'_m (kV : mm).	3,5	6,8	10	17	30
$\left(\frac{E'_m}{E_m}\right)^2$	1	3,8	8,2	23,5	74

Pression (atm.).	15.	20.	25.	30.	40.
E'_m (kV : mm).	42	53	64	73	93
$\left(\frac{E'_m}{E_m}\right)^2$	144	230	335	435	705

Moyennant l'application d'une pression d'air de 30 ou 40 atm, bien facile à obtenir, la puissance des machines qui se trouvent dans tous les cabinets de physique devrait donc passer de quelques watts à plusieurs kilowatts.

On sait pourtant qu'il n'en est rien. Quand on

applique l'air comprimé aux machines habituelles, la puissance augmente bien au début; elle est multipliée par 3, par 5, peut-être par 10. Puis l'augmentation subséquente de la pression reste sans effet, la puissance se « sature » de telle sorte que 40 atm ne donnent guère plus que 4. Le résultat réel est donc assez misérable.

Est-ce à dire que la théorie précédente soit en défaut? Pas absolument; mais cette théorie est fondée sur l'existence d'une rigidité valable sans grande variation pour toutes les régions de la machine, ce qui n'est guère le cas pour les machines usuelles. L'air ordinaire est, en effet, un diélectrique de fort bonne composition; il supporte des champs électriques bien supérieurs à 30 ou 40 kV : cm si ces champs n'existent que dans des volumes restreints, par exemple au voisinage d'une arête [5]. Dans les machines courantes, il existe, en raison de leur construction barbare, des régions où le champ atteint 100, voire 200 kV : cm dans l'air ordinaire. Quand on augmente la pression, la rigidité augmente beaucoup pour des champs électriques uniformes ou analogues, mais bien moins pour ces régions à forte courbure. Il en résulte que l'amplification « utile » de la rigidité reste faible, ainsi que celle de la puissance. En d'autres termes, l'air comprimé a moins bon caractère que l'air ordinaire; il ne peut, comme ce dernier, supporter des contraintes locales trois ou cinq fois plus grandes que sa contrainte moyenne; il est, si l'on veut, à l'air ordinaire, ce que l'acier dur est à la ferraille.

Des différents moyens de produire des forces électrostatiques. — Nous avons vu quelle augmentation considérable de puissance devrait procurer la substitution à l'air ordinaire d'un milieu fluide suffisamment rigide. Avant que d'examiner les moyens d'obtenir effectivement cette augmentation, nous allons considérer rapidement les différents dispositifs usités dans les machines électrostatiques.

Laissant de côté pour le moment le ou les producteurs créateurs du champ électrique, nous allons examiner de plus près les transporteurs revêtus d'électricité.

Un corps électrisé peut être conducteur ou isolant; son électrisation est à peu près aussi facile à effectuer dans un cas et dans l'autre. Les transporteurs d'une machine électrostatique appartiennent donc, selon les dispositions particulières à chaque appareil, à l'une ou à l'autre catégorie; il s'en trouve même de mixtes (machines de Wimshurst). Ces derniers temps, grâce au développement des machines genre Van de Graaf, les transporteurs isolants ont été particulièrement en faveur; nous allons les étudier d'abord.

La forme idéale du transporteur isolant est celle d'une surface plane ou faiblement courbée, surface recouverte uniformément d'une densité d'électricité σ

non due à la polarisation. Cette surface se meut dans un champ électrique d'intensité constante E_0 qui lui reste tangent au cours du mouvement. Chaque centimètre carré de la surface est donc soumis à la force $E_0\sigma$ et cette force fournit la puissance $E_0\sigma v$ si v est la vitesse tangentielle de la surface. Le calcul complet d'une machine à transporteurs résulte immédiatement de ces considérations élémentaires.

Les choses se présentent un peu différemment avec les transporteurs conducteurs. Les forces qui s'exercent sur eux sont toujours normales à leur surface; il ne peut donc y avoir de forces tangentielles comme précédemment. Sur chaque centimètre carré agit une force égale à $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$, E étant l'intensité du champ et ε le pouvoir du diélectrique avoisinant, et cette force plus ou moins oblique par rapport au mouvement fournit un travail d'expression souvent compliquée.

De la nécessité des transporteurs conducteurs.

— Cherchons maintenant le parti que l'on peut tirer des dispositifs précédents, transporteurs conducteurs ou isolants, quand l'air ordinaire est remplacé par un milieu de plus grande rigidité. Dans le cas des transporteurs conducteurs, les forces étant proportionnelles à $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$, il est manifeste que, moyennant une construction convenable (sur laquelle nous reviendrons), ces forces doivent croître proportionnellement à $\frac{\varepsilon E_m^2}{8\pi}$, E_m étant la rigidité du milieu diélectrique fluide remplaçant l'air ordinaire, et que, par suite, la puissance de la machine doit croître proportionnellement à la densité d'énergie maxima du milieu fluide conformément au résultat théorique établi précédemment.

Il n'en est pas de même avec les transporteurs isolants. La densité d'électricité σ portée par un transporteur croît bien comme l'induction électrique maxima εE_m du milieu fluide, les valeurs réellement obtenues pour σ étant de l'ordre de la moitié et des deux tiers de la valeur théorique $\frac{\varepsilon E_m}{4\pi}$. Il y a déjà là un déchet qui ne se rencontre pas avec des transporteurs conducteurs bien établis. Mais le pire est le champ longitudinal E_0 . Non seulement ce champ ne saurait approcher en aucun cas la rigidité E_m du milieu, ce qui, déjà, est fâcheux, mais encore la valeur tolérable de E_0 n'est pratiquement pas améliorée par une augmentation de la rigidité du milieu fluide, comme les expériences effectuées lors de la construction des machines genre Van de Graaf le montrent (Van de Graaf, Chaumat, Lauritsen [6]). Ce résultat n'a rien d'étonnant, si l'on réfléchit aux causes qui limitent naturellement E_0 , causes qui ne sont nullement une ionisation du fluide. Le transporteur électrisé soumis au champ E_0 voit, en effet, ses charges soumises à une force tangentielle, qui

tend à les faire glisser sur lui, différence radicale avec les transporteurs conducteurs, où les charges ne supportent que des forces normales, et ne peuvent s'échapper qu'à la faveur d'ionisation du fluide ou d'arrachement d'électrons. Le glissement de l'électricité sur le transporteur isolant n'est empêché que par une sorte de frottement des charges sur lui, frottement dû à l'attraction des charges par leur image dans le transporteur isolant, dont le pouvoir diélectrique est toujours supérieur à un. Ce frottement ne saurait être influencé par la rigidité du fluide ambiant. L'expérience montre, en effet, que dans les meilleures machines à transporteurs isolants, la valeur tolérable de E_0 est limitée à environ 10 kV : cm, aussi bien dans l'air à une dizaine d'atmosphères que dans l'air ordinaire. Et si l'on regarde les choses de plus près, on constate que la valeur maxima de E_0 est, en réalité, plus faible dans l'air comprimé que dans l'air ordinaire. Dans les machines fonctionnant dans l'air ordinaire seulement, E_0 prend souvent, en certains points, des valeurs notablement supérieures à 10 kV : cm; dans l'air comprimé, au contraire, tout dépassement de cette limite conduit à des décharges rampantes. Ce dernier résultat n'est en rien paradoxal si l'on réfléchit que, dans l'air comprimé ou dans tout autre milieu de grande rigidité, le transporteur peut porter une densité beaucoup plus forte en général que dans l'air ordinaire et que cette augmentation de la densité n'est évidemment pas favorable à une bonne fixation des charges qui se repoussent mutuellement [7].

Il résulte des considérations précédentes que la puissance d'une machine à transporteurs isolants ne peut croître proportionnellement à la densité d'énergie maxima du milieu $\frac{\varepsilon E_m^2}{8\pi}$, mais seulement à l'induction maxima εE_m , et croît en fait plus lentement encore, soit en raison des déchets de σ par rapport à $\frac{\varepsilon E_m}{4\pi}$, soit à cause de la décroissance de E_0 . Il est donc évident qu'à partir d'une certaine valeur de la densité d'énergie maxima $\frac{\varepsilon E_m^2}{8\pi}$, dépendant du mode de construction, la machine à transporteurs isolants va se trouver forcément en infériorité par rapport à la machine à transporteurs conducteurs bien établie.

Contre la machine à transporteurs isolants jouent également, dans les milieux de grande rigidité, d'autres facteurs d'une espèce plus pratique. Le courant peut être capté sur les transporteurs conducteurs par des balais conducteurs, dont on peut rendre, si l'on veut, la forme aussi peu fâcheuse que possible pour la répartition du champ dans la machine. Au contraire, les transporteurs isolants nécessitent les peignes bien connus. Ces peignes perturbent forcément le champ E_0 dans une zone étendue; si les deux peignes (de charge et de

décharge) d'une machine voisinent tant soit peu, il s'amorce facilement des décharges rampantes qui court-circuitent les pôles de la machine. Cet inconvénient est sans importance pour les machines à tension élevée genre Van de Graaf, mais il est fatal à toute tentative de construction de machine à transporteurs isolants de forme ramassée. Si enfin l'on désire établir une machine à transporteurs isolants à disques multiples, il faut, pour chaque pôle et pour chaque disque, deux peignes, d'où une perte énorme de place. Au contraire, les transporteurs conducteurs se prêtent à des interconnexions commodes. Toutes les considérations précédentes, théoriques et pratiques, montrent que, tant qu'on n'aura pas trouvé la « colle à ions » permettant de fixer plus solidement les charges sur les transporteurs isolants, la machine à transporteurs conducteurs est seule susceptible de profiter de l'accroissement considérable de puissance que procurent les grandes densités d'énergie. Il convient par suite de rompre avec l'usage qui remonte à Holtz, et qui fait considérer la machine à transporteurs isolants comme le prototype même de la machine électrostatique. Wimshurst, par exemple, estimait que le nombre et la largeur des secteurs d'étain de sa machine devaient être aussi réduits que possible, leur déniant, en somme, tout effet utile dans le fonctionnement normal. Ces secteurs étaient regardés comme de simples artifices favorisant l'amorçage.

De la notion de maître-couple. — S'il est vrai que les machines à transporteurs conducteurs sont les seules capables de profiter de l'usage d'un fluide de grande densité d'énergie, encore faut-il les établir convenablement. Il n'apparaît pas, en effet, que les machines à transporteurs conducteurs construites jusqu'à présent aient donné de meilleurs résultats que celles à transporteurs isolants, quand on les faisait travailler dans l'air comprimé ou dans un autre milieu de grande rigidité.

Pour reconnaître les améliorations qu'il faut apporter aux machines à transporteurs conducteurs pour qu'elles puissent donner lieu à l'augmentation de puissance théorique précédemment calculée, il est nécessaire d'envisager leur fonctionnement d'une façon différente de celles qui ont été usitées jusqu'ici. Il est habituel, en effet, de l'expliquer par la charge et la décharge des capacités variables formées par les producteurs et les transporteurs. C'est ainsi que fait Tœpler à propos de sa machine [8] ainsi que tous les auteurs de son temps. Bien plus récemment, on a voulu, sous l'influence manifeste des dispositifs genre Van de Graaf, appliquer aux transporteurs conducteurs la théorie propre aux transporteurs isolants, la considération de la densité superficielle σ et du champ longitudinal E_0 . C'est ainsi qu'opère Joffe [9].

Toutes ces façons de voir ne sont évidemment

pas inexactes en elles-mêmes, mais plutôt inadéquates, car elles détournent du centre de la question : les *forces* travaillantes appliquées aux transporteurs. Ce sont ces *forces* qu'il faut convenablement amplifier quand on remplace l'air ordinaire par autre chose, et, pour être sûr qu'elles augmenteront conformément aux prévisions, il faut les considérer en leur siège, la surface des transporteurs conducteurs, là où cette surface n'est pas parallèle au mouvement.

Il est temps de reconnaître combien cette partie essentielle des transporteurs conducteurs a été négligée jusqu'à présent ! Voyez-moi ces belles feuilles de clinquant bien collées sur des disques isolants, voire enfermées dans leur intérieur, parlez-moi, comme Tœpler, Joffe et tant d'autres, de la surface de ces feuilles, comme surface recouverte d'électricité ! Mais est-ce là l'essentiel ? Absolument pas ! Sur ces surfaces ne s'exercent que des forces *inutiles*, normales au mouvement, qui ne fournissent aucun travail. La seule partie utile des feuilles de clinquant traditionnelles est leur *tranche*, cette partie insignifiante, qu'on ne daigne même pas représenter dans la plupart des dessins, dont on regarde l'épaisseur comme négligeable. Et c'est pourtant sur cette tranche misérable que s'exercent les forces qui, dans toutes les machines à transporteurs conducteurs, permettent la conversion de l'énergie.

Mais si cette tranche est à la fois si importante et si négligée, comment se fait-il qu'aucun bon physicien ayant expérimenté sur les machines électrostatiques ne s'en soit aperçu empiriquement, que l'on n'ait pas obtenu avec des feuilles de clinquant de 5/10^e de millimètre une puissance cinq fois plus grande qu'avec des feuilles de 1/10^e ? C'est là qu'il faut penser au bon caractère de l'air ordinaire, qui supporte localement des champs très grands, beaucoup plus grands que la limite habituelle de 30 kV : cm. Comme les forces électrostatiques croissent avec le carré du champ, il suffit d'avoir un champ de 120 kV : cm sur une tranche, si cette tranche est 16 fois plus mince que de raison. Et la chose est encore plus marquée dans les machines où les tranches des transporteurs sont enrobées dans un vernis ou un isolant solide quelconque comme on le fait couramment pour « éviter les pertes ». La pression électrostatique sur la tranche des transporteurs peut alors atteindre $\frac{\epsilon E_m^2}{8\pi}$, E_m étant la rigidité de l'isolant solide, c'est-à-dire des valeurs considérables, qui permettent, en conséquence, des tranches extrêmement minces.

Les machines traditionnelles à transporteurs conducteurs, si elles sont mal comprises dans leur principe, ne sont donc pas mal réalisées dans leur construction. Elles donnent pratiquement le maximum dans l'air ordinaire. Que l'air ordinaire soit remplacé par un autre milieu plus rigide, et alors

les conséquences de la mauvaise conception se font sentir. Le champ peut croître là où il est uniforme, mais là où il est inhomogène et de grande intensité, le milieu fluide n'aide pas à grand'chose, les forces utiles ne peuvent croître sur les tranches trop minces, la puissance n'augmente pas. La situation est encore pire si l'on a confié sa fortune à un isolant solide entourant les tranches.

Pour assurer à une machine à transporteurs conducteurs un fonctionnement convenable dans un milieu de grande rigidité, il faut donner un développement suffisant aux « tranches » des transporteurs, en donnant aux transporteurs un « maître-couple » suffisant. L'expression de maître-couple, empruntée à l'hydraulique, est suffisamment claire par elle-même. Si l'on veut la préciser davantage, en raison du mouvement généralement curviligne des transporteurs, on pourra dire que le maître-couple est la surface de la projection d'un transporteur sur un plan perpendiculaire à son mouvement, les projetantes étant les courbes (généralement des cercles) parcourues par les différents points du transporteur lors de son mouvement.

Il n'est évidemment pas suffisant de donner au maître-couple des transporteurs une aire convenable, il faut encore que cette aire soit bien utilisée, dans l'espace et dans le temps. Il faut que sur les « parties actives » des transporteurs, c'est-à-dire les parties où se trouvent des forces électriques travaillantes, la pression électrostatique soit aussi constante que possible et aussi voisine que possible du maximum $\frac{\epsilon E_m^2}{8\pi}$ pendant le plus de temps qu'il se pourra. Ce résultat dépendra naturellement de la forme des parties actives, ainsi que de la disposition et des potentiels des producteurs. Sans décrire pour le moment de disposition particulière, nous allons définir l'indice de forme d'un transporteur. C'est le nombre qui caractérise à un instant donné l'utilisation du maître-couple d'un transporteur. Si F est la force travaillante maxima qui s'exerce sur le transporteur, S l'aire du maître-couple, ϵ le pouvoir diélectrique du milieu fluide, E_m sa rigidité, l'indice de forme sera

$$K = \frac{8\pi F}{\epsilon E_m^2 S}.$$

Rendement et réversibilité. — Les machines électrostatiques sont réputées de mauvais rendement, et ce reproche est, en général, justifié par les faits. Mais, comme pour la puissance spécifique, personne n'a jamais cherché vraiment quelles étaient les limites naturelles du rendement, compte tenu des possibilités effectives de la technique.

Dans toute machine électrique, il convient de distinguer pertes mécaniques et pertes électriques. Les pertes mécaniques sont dues aux frottements solides (paliers, balais, etc.) et aux frottements

gazeux (ventilation, viscosité). Les pertes électriques sont infiniment variées : effet Joule, fuites latérales d'électricité, hystérésis magnétique et diélectrique, étincelles de self et de capacité.

Laissant pour tout à l'heure les pertes mécaniques, examinons ce qu'il y a lieu de craindre comme pertes électriques. Est-ce l'effet Joule ? Sûrement pas. Les pertes latérales ? Certainement, dans une machine mal conçue qui, particulièrement dans un milieu de grande rigidité, fuit comme une pomme d'arrosoir et est bardée d'aigrettes de toutes parts. Mais ce mal a un remède très efficace : élimination de toutes les zones négligées jusqu'à ce que l'intensité du champ ne dépasse jamais la rigidité en champ uniforme. Cette élimination est plus ou moins difficile, mais on peut *toujours* y arriver, d'autant plus qu'il y a toujours une grâce pour l'ingénieur et que l'air comprimé lui-même est encore bien accommodant. Quand une machine est suffisamment travaillée dans ce sens, les pertes latérales ne sont plus dues qu'à l'ionisation naturelle, c'est-à-dire sont absolument négligeables. Quant à la conduction par les isolants solides, autant n'en point parler, on en réalise couramment aujourd'hui d'aussi résistants que l'ambre. L'hystérésis diélectrique ne nous retiendra pas davantage. Nous verrons qu'il n'y a aucun intérêt à faire participer des isolants solides aux procès fondamentaux d'une machine électrostatique; les densités d'énergies utiles se trouveront donc uniquement dans un fluide sans aucun angle de perte en pratique, et les pertes par hystérésis seront négligeables.

Reste enfin la cause principale de pertes, l'irréversibilité électrique du fonctionnement, qui consiste en la mise en relation électrique de conducteurs dont les potentiels ne sont pas égaux au moment du contact. Il serait facile de se poser en novateur dans ce domaine, à voir combien ce point essentiel semble avoir été de tout temps ignoré par les constructeurs de machines électrostatiques. Ce serait pourtant une escroquerie, car la notion de fonctionnement réversible d'une machine à transporteurs conducteurs est parfaitement exposée par Maxwell [10] sans que, toutefois, les moyens proposés pour y parvenir soient convenables en pratique.

Mais si l'on met à part cet exemple mémorable, nous ne voyons que machines où l'on met en relation, comme à plaisir, des conducteurs aux potentiels les plus différents, et tous les physiciens trouvent la chose naturelle. Et comment les en blâmer ? Est-il désastreux, dans une machine où 20 W sont mangés par les frottements, de gaspiller 0,5 W dans des étincelles par ailleurs d'aspect réjouissant ? Le problème change de face dans un milieu de grande rigidité. La puissance gaspillée est des centaines de fois plus grande, tandis que les étincelles qui la dissipent deviennent courtes et brûlantes. Les conducteurs en souffrent; et que dire des isolants,

même excellents, que de telles étincelles viennent lécher ! Ils se consomment et se carbonisent, ou bien, plus résistants, volent en éclats comme arbres frappés de la foudre. C'est pourquoi la conservation même des machines impose une réversibilité rigoureuse du fonctionnement électrique, la dissipation irréversible par étincelles ne dépassant pas $1/100^e$ et même $1/1000^e$ de la puissance. Il est de nombreux types qui sont, de ce point de vue, pratiquement *imperfectibles*. C'est le cas des nombreuses machines *symétriques* qui ont eu si longtemps la faveur générale. Au contraire, les machines dissymétriques comme celles de Toepler se prêtent à un fonctionnement réversible moyennant les corrections convenables à leur construction.

Quand la réversibilité électrique est assez bien assurée pour que la machine fonctionne sans avarie dans un milieu de grande rigidité, on voit que les pertes par irréversibilité sont, elles aussi, devenues négligeables. Et nous avons passé en revue toutes les pertes électriques. Il en résulte que, dans une machine à transporteurs conducteurs bien conçue, les pertes électriques doivent être insensibles et le rendement électrique égal à un, quelque précises que soient les mesures effectuées.

Et les pertes mécaniques ? Dans l'air ordinaire, elles sont sans doute prépondérantes. Les inévitables pertes par ventilation dévorent souvent, à elles seules, plusieurs fois la puissance utile, dans des machines à plateau tournant un peu vite. Mais les choses changent dans un milieu plus rigide. Dans un tel milieu, les pertes gazeuses ne croissent qu'en raison de sa masse spécifique, la viscosité ne jouant presque aucun rôle en raison de la turbulence du mouvement, tandis que la puissance utile croît comme le carré de la rigidité. Les pertes gazeuses peuvent donc être beaucoup plus réduites en proportion que dans l'air ordinaire. Et ceci nous montre dans quel sens on doit orienter le choix du diélectrique fluide pour machines électrostatiques. Non pas simplement vers des fluides de grande rigidité, mais vers les fluides qui, à rigidité égale, ont la masse spécifique la plus faible. Contrairement à ce qui a été dit et répété à ce sujet, ce ne sont pas le fréon ou l'hexafluorure de soufre qui sont les diélectriques intéressants pour machines électrostatiques à grande puissance et bon rendement, mais des gaz beaucoup plus simples; *l'air* d'abord, dont les propriétés sont si remarquables dans ce domaine qu'on le doit considérer comme un don céleste, et, mieux encore, *l'hydrogène* qui, moyennant une pression suffisante (40 atm) est le plus merveilleux des diélectriques gazeux, car il ajoute à sa légèreté l'absence d'action oxydante et la conductibilité thermique qui étouffe les étincelles. Ne parlons pas du vide qui permettrait de réaliser la machine électrostatique parfaite au rendement de 100 pour 100, car son utilisation à cette fin est, pour le moment, utopique.

Tels sont les traits généraux d'une machine

électrostatique raisonnable. Transporteurs conducteurs, dont le maître-couple, la forme et la disposition seront judicieusement agencés, travaillant dans l'air ou l'hydrogène, sous des pressions élevées, 20 à 60 atm, le cycle de fonctionnement étant, par ailleurs, étudié en détail pour empêcher toute irréversibilité. Et une telle machine possédera non seulement une puissance spécifique importante, tout à fait comparable à celle des autres générateurs, mais encore un rendement électrique unité, sans exemple jusqu'à ce jour, tandis que le rendement

effectif pourra être excellent, 90 pour 100 et davantage.

Bien que de telles qualités n'aient pas orné habituellement les machines électrostatiques, elles ne sont plus désormais de vains mots. L'expérience montre que, malgré la malice des choses et l'imperfection des hommes, les machines raisonnablement conçues et dûment réalisées en suivant les principes précédents ne sont guère inférieures à ce qu'on peut en attendre, comme il sera expliqué dans les articles suivants.

Manuscrit reçu le 28 décembre 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] VAN DE GRAAF, *Physical Review*, 1939, **55**, p. 1160.
- [2] JOFFE et HOCHBERG, *Journal of Physics U. R. S. S.*, 1940, vol. 2, n° 3, p. 244 et suiv.
- [3] JOFFE et HOCHBERG, *Ibid.*, p. 251 (fig. 16 et 17).
- [4] GÆNGER, *Archiv. für Elektrotechnik*, 1940, **34**, 11, p. 633 et suiv.
- [5] *Handbuch der Experimentelphysik*, **13**, p. 2. Teil Selbständige Entladungen in Gasen.
- [6] VAN DE GRAAF, *Ibid.* — LAURITSEN et FOWLER, *Physical Review*, 1941, **59**, p. 241.
- [7] HERB, PARKINSON et KERST, *Review of Scientific Instruments*, 1935, **6**, p. 261 et suiv.
- [8] TÖPLER, *Poggendorf Annalen*, 1865, **125**, p. 469.
- [9] JOFFE et HOCHBERG, *Ibid.*, p. 249-250.
- [10] MAXWELL, *Traité d'Électricité et Magnétisme*.

ERRATUM

Sur le calcul des niveaux énergétiques par la méthode de Wentzel-Kramers-Brillouin et son application à l'hydrogène liquide :

par I. PRIGOGINE et G. GARIKIAN
(S. VIII, t. VII, n° 11, 1946).

Le tableau donnant les cinq premiers niveaux énergétiques de l'hydrogène liquide pour différentes valeurs du volume v qui figure dans la Note publiée

par les auteurs dans le *Journal de Physique* (1946, 7, p. 332) doit être remplacé par le tableau suivant :

Niveaux énergétiques de l'hydrogène liquide
(en ergs 10^{16} par molécule).

$n \dots$	0.	1.	2.	3.	4.
1.....	60	240	435	650	880
1,1....	50	190	359	525	720
1,2....	45	155	285	435	600
1,3....	35	125	230	355	500
1,4....	30	105	195	300	430

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES VIBRATIONS DES LONGUES CHAINES CARBONÉES

Par J. BARRIOL et J. CHAPELLE.

Sommaire. — Les auteurs ont repris le problème du calcul des vibrations d'une chaîne plane coudée en tenant compte des forces de valence et de déformation des angles. Un procédé de calcul leur a permis d'introduire les conditions aux limites sous une forme relativement simple. Une discussion des résultats de la littérature les amène à conclure que les fréquences correspondantes n'interviennent que faiblement dans les spectres de diffusion et d'absorption infrarouge.

1. Introduction. — Nous nous proposons d'étudier les mouvements propres qui prennent naissance dans une chaîne aliphatique normale. Nous admettrons qu'on peut l'assimiler à une chaîne régulière plane en zigzag, dans laquelle toutes les masses oscillantes ont la même valeur m (fig. 1). Cette configuration plane n'est peut-être pas la seule possible, mais du fait qu'elle existe certainement, il est nécessaire de commencer l'étude de la question en admettant ce modèle simplifié de la réalité.



Fig. 1.

Au repos, on a $A_1A_2 = A_2A_3 = \dots = l$. Deux traits de valence consécutifs font, entre eux, l'angle obtus 2α . Au cours des oscillations, chacune de ces grandeurs se déforme. Nous poserons

$$A_k A_{k+1} = l + \delta l_k$$

et

$$\text{angle}(\overline{A_{k-1}A_k}, \overline{A_kA_{k+1}}) = 2\alpha + \delta\theta_k.$$

Nous admettons que l'énergie potentielle du système déformé est

$$U = \frac{1}{2} f \sum_1^{n-1} (\delta l_k)^2 + \frac{1}{2} D l^2 \sum_2^{n-1} (\delta\theta_k)^2.$$

2. Étude approximative du problème : cas où $D = 0$. — L'ordre de grandeur de $\frac{D}{f}$ étant 0,1, certains auteurs [1] ont négligé l'énergie potentielle due à la variation des angles de valence et ont pris

$$U = \frac{1}{2} f \sum (\delta l_k)^2.$$

Bien que les équations du mouvement s'obtiennent aisément dans ce cas à l'aide d'un choix convenable d'axes de coordonnées, nous le traiterons à nouveau, afin de préciser les résultats déjà obtenus, et d'exposer, dans le cas le plus simple, un procédé de calcul qui nous servira dans le cas où D n'est pas nul. Ce procédé a pour effet de simplifier considérablement les conditions aux limites imposées par les extrémités de la chaîne.

Rapportons les elongations x_k, y_k du point A_k à deux axes rectangulaires $A_k x_k, A_k y_k$ passant par sa position d'équilibre, et disposés comme l'indique la figure 2.



Fig. 2.

On montre aisément [2] que les équations du mouvement de A_k sont

$$\left. \begin{aligned} -m\ddot{x}_k &= f[(2x_k - x_{k-1} - x_{k+1}) \sin \alpha \\ &\quad + (y_{k+1} - y_{k-1}) \cos \alpha] \sin \alpha, \\ -m\ddot{y}_k &= f[(x_{k-1} - x_{k+1}) \sin \alpha \\ &\quad + (2y_k - y_{k-1} - y_{k+1}) \cos \alpha] \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Ces équations sont valables pour toutes les masses, sauf A_1 et A_n . Les équations du mouvement de A_1 sont, par exemple,

$$\left. \begin{aligned} -m\ddot{x}_1 &= f[(x_1 - x_2) \sin \alpha + (y_1 + y_2) \cos \alpha] \sin \alpha, \\ -m\ddot{y}_1 &= f[(x_1 - x_2) \sin \alpha + (y_1 + y_2) \cos \alpha] \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Les équations (1) admettent une solution du type

$$x_k = u \lambda^k e^{i\omega t}, \quad y_k = v \lambda^k e^{i\omega t}.$$

Par substitution, on obtient

$$\left. \begin{aligned} u \left[\left(2 - \lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \sin^2 \alpha - K \right] + v \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \sin \alpha \cos \alpha &= 0, \\ u \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda \right) \sin \alpha \cos \alpha + v \left[\left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \cos^2 \alpha - K \right] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

en posant $K = \frac{m\omega^2}{f}$.

Ces équations linéaires et homogènes en u et v peuvent être remplacées par le système équivalent constitué par une des deux équations et le déterminant de leurs coefficients égalé à zéro, soit

$$\left. \begin{aligned} a. \quad u \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda \right) \sin \alpha \cos \alpha + v \left[\left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \cos^2 \alpha - K \right] &= 0, \\ b. \quad K - \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \cos 2\alpha - 2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

L'équation (4 b) montre, qu'à une même valeur de K , correspondent deux racines en λ inverses l'une de l'autre, soit λ et λ^{-1} . Elles définissent deux ondes qui se propagent en sens inverse. L'un de nous [2] a précisé la nature de ces mouvements suivant les valeurs de λ .

Il en résulte que x_k et y_k sont donnés par des expressions du type

$$\left. \begin{aligned} x_k &= (u_1 \lambda^k + u_2 \lambda^{-k}) e^{i\omega t}, \\ y_k &= (v_1 \lambda^k + v_2 \lambda^{-k}) e^{i\omega t}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Nous admettons que les équations (5) fournissent la forme la plus générale de la solution de (1). Cette hypothèse sera justifiée par le fait que le nombre de solutions que l'on obtiendra est celui qui peut être prévu *a priori*.

L'équation (4 a) donne la relation entre u_1 et v_1 , u_2 et v_2 . Compte tenu de (4 b), l'équation (4 a) peut s'écrire

$$p = \frac{v}{u} = \frac{\lambda + \lambda^{-1} + 2}{\lambda - \lambda^{-1}} \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (6)$$

On voit immédiatement que $p(\lambda) = -p(\lambda^{-1})$. D'où, pour x_k et y_k , les équations

$$\left. \begin{aligned} x_k &= (u_1 \lambda^k + u_2 \lambda^{-k}) e^{i\omega t}, \\ y &= p(u_1 \lambda^k - u_2 \lambda^{-k}) e^{i\omega t}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Les équations (7) contiennent trois paramètres arbitraires : u_1 , u_2 , λ . Les conditions aux limites vont nous permettre d'exprimer u_2 en fonction de u_1 et nous fournir les valeurs possibles de λ .

Commençons par A_1 : ses coordonnées x_1 et y_1 doivent satisfaire au système (2). Elles doivent également satisfaire au système général :

$$\left. \begin{aligned} -m\ddot{x}_1 &= f[(2x_1 - x_0 - x_2) \sin \alpha + (y_2 - y_0) \cos \alpha] \sin \alpha, \\ -m\ddot{y}_1 &= f[(x_0 - x_2) \sin \alpha + (2y_1 + y_0 + y_2) \cos \alpha] \cos \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

où x_0 et y_0 s'obtiennent en faisant $k=0$ dans les formules (7) :

$$\begin{aligned} x_0 &= (u_1 + u_2) e^{i\omega t}, \\ y_0 &= p(u_1 - u_2) e^{i\omega t}. \end{aligned}$$

La comparaison des systèmes (2) et (8) fournit la condition

$$(x_1 - x_0) \sin \alpha - (y_1 + y_0) \cos \alpha = 0 \quad (9)$$

ou en explicitant

$$[u_1(1 - \lambda) + u_2(1 - \lambda^{-1})] \sin \alpha + p[u_1(1 + \lambda) - u_2(1 + \lambda^{-1})] \cos \alpha = 0. \quad (10)$$

On pourrait opérer de même pour x_n et y_n . Il est plus simple de dire que la molécule admet toujours une opération de symétrie binaire qui échange ses deux extrémités (réflexion ou inversion suivant que le nombre des atomes de la chaîne est impair ou pair). Les mouvements propres doivent être soit symétriques (s), soit antisymétriques (a) relativement à cette opération. On obtient ainsi les relations

$$\begin{aligned} x_n &= -\varepsilon x_1 & \text{avec } \varepsilon &= +1; (s) \text{ ou } -1; (a), \\ y_n &= \varepsilon y_1 \end{aligned} \quad (11)$$

La condition précédente explicitée conduit à

$$\begin{aligned} u_1 \lambda^n + u_2 \lambda^{-n} + \varepsilon(u_1 \lambda + u_2 \lambda^{-1}) &= 0, \\ u_1 \lambda^n - u_2 \lambda^{-n} - \varepsilon(u_1 \lambda - u_2 \lambda^{-1}) &= 0. \end{aligned}$$

Elle se réduit à

$$u_1 \lambda^{n+1} + \varepsilon u_2 = 0. \quad (12)$$

Nous avons ainsi en (10) et (12) les deux conditions auxquelles u_1 et u_2 doivent simultanément satisfaire. Cela n'est possible que si la condition suivante est vérifiée :

$$(\lambda^n + \varepsilon)[(1 - \lambda) \sin \alpha + p(1 + \lambda) \cos \alpha] = 0.$$

Elle se décompose en deux. La condition

$$(1 - \lambda) \sin \alpha + p(1 + \lambda) \cos \alpha = 0,$$

compte tenu de la valeur de p donnée par (6), nous fournit un mouvement pour lequel la distance de deux nœuds consécutifs reste invariable. Ce mouvement s'effectue évidemment avec une fréquence nulle. Il subsiste donc uniquement la condition

$$\lambda^n + \varepsilon = 0. \quad (12bis)$$

En posant

$$\varepsilon = e^{-q\pi i} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} q \text{ impair} & \text{pour } \varepsilon = +1, \\ q \text{ pair} & \text{» } \varepsilon = -1, \end{cases}$$

on obtient

$$\lambda = e^{\frac{q\pi i}{n}} = e^{i\varphi} \quad \text{avec } \varphi = \frac{q\pi}{n} \quad \text{et} \quad |q| \leq n.$$

On vérifie facilement que $\lambda = \pm 1$ correspondent respectivement aux translations d'ensemble parallèles aux deux axes, de sorte qu'il faut avoir $|q| < n$.

Comme à $\pm q$ correspond $\pm \lambda$, soit la même fréquence, on voit qu'il ne subsiste que $n-1$ solutions distinctes, ce qui est le nombre d'oscillations de valence que l'on peut prévoir *a priori*. Cela justifie la méthode utilisée. On constate, de plus, qu'il n'existe pas de mouvements d'extrémités, et que ces n oscillations sont des oscillations de chaîne [2].

Lorsque l'on remplace, dans l'équation (4 b) λ par sa valeur ci-dessus, on trouve

$$K = 2(\cos \varphi \cos 2\alpha + 1).$$

Les fréquences sont donc données par

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2f}{m}(1 + \cos \varphi \cos 2\alpha)} \quad \text{avec} \quad \varphi = \frac{q\pi}{n}.$$

Selon que q est pair ou impair, l'oscillation est antisymétrique ou symétrique.

RÈGLES DE SÉLECTION: — Nous pouvons admettre, en première approximation que le moment électrique spontané ainsi que le tenseur des polarisabilités se composent pour la molécule entière de la somme des termes relatifs à chacune des masses A . Pour le nœud A_k , nous aurons, pour le moment spontané, et en tenant compte de la symétrie du groupement CH_2 :

$$M_x = a_{11}x, \quad M_y = a_{22}y, \quad M_z = 0.$$

Nous aurons de même, pour le nœud contigu A_{k+1} :

$$M'_x = a'_{11}x', \quad M'_y = a'_{22}y', \quad M'_z = 0.$$

On peut passer de l'un de ces nœuds à l'autre au moyen d'une rotation binaire autour d'un axe perpendiculaire au plan de figure. Il en résulte que si les deux vecteurs déplacement (x, y) , (x', y') sont symétriques par rapport à cette rotation, il doit en être de même pour les moments électriques \mathbf{M} et \mathbf{M}' . D'où les conditions

$$a'_{11} = a_{11} \quad \text{et} \quad a'_{22} = a_{22}.$$

Le moment spontané pour la molécule entière prend alors la forme suivante, compte tenu du sens des axes attachés à chacun des nœuds:

$$\mathcal{M}_x = \Sigma M_x = a_{11} \Sigma x_k, \\ \mathcal{M}_y = \Sigma (-1)^k M_y = a_{22} \Sigma (-1)^k y_k.$$

Les sommes qui interviennent dans le calcul s'obtiennent aisément; en tenant compte de (12) et (12 bis), il vient

$$\Sigma x_k = \frac{1+\varepsilon}{1-\lambda} (u_1 \lambda - u_2) = 0, \\ \Sigma (-1)^k y_k = p \frac{1+(-1)^n \varepsilon}{1+\lambda} (u_1 \lambda - u_2) = 0.$$

On doit donc en conclure que les vibrations propres

doivent être inactives dans le spectre infrarouge. Cette règle remarquable ne saurait être qu'approximative, tant par suite du modèle simplifié qui représente l'hydrocarbure que par l'hypothèse initiale faite sur l'indépendance des moments électriques spontanés des groupements CH_2 . Elle nous conduit, cependant, à penser que les vibrations de valence de la chaîne carbonée devraient correspondre à des bandes d'absorption peu intenses.

Un calcul entièrement analogue peut être fait pour le tenseur des polarisabilités. Il montre que les seules fréquences interdites dans l'effet Raman sont celles qui correspondent à $\varepsilon = -1$ (oscillation antisymétrique) pour n pair (chaîne à centre de symétrie). C'est là un résultat classique.

3. Étude du problème dans le cas où $D \neq 0$.

L'hypothèse $D = 0$ ne saurait prétendre à représenter la réalité. Toutefois, on pourrait supposer qu'elle suffit à décrire les oscillations de valence. La mauvaise concordance des résultats obtenus avec les faits expérimentaux nous oblige, même dans ce cas, à envisager ce qui se passe lorsque l'on fait $D \neq 0$.

En opérant de façon analogue au cas précédent, on trouve que les équations du mouvement de A_k sont

$$\begin{aligned} -m\ddot{x}_k &= f[(2x_k - x_{k-1} - x_{k+1}) \sin \alpha \\ &\quad + (y_{k+1} - y_{k-1}) \cos \alpha] \sin \alpha \\ &\quad + D[(2x_k - x_{k-2} - x_{k+2}) \cos \alpha \\ &\quad + (2y_{k-1} - 2y_{k+1} + y_{k-2} - y_{k+2}) \sin \alpha] \cos \alpha, \\ -m\ddot{y}_k &= f[(x_{k-1} - x_{k+1}) \sin \alpha \\ &\quad + (2y_k + y_{k-1} + y_{k+1}) \cos \alpha] \cos \alpha \\ &\quad + D[(2x_{k+1} - 2x_{k-1} + x_{k+2} - x_{k-2}) \cos \alpha \\ &\quad + (6y_k + 4y_{k+1} \\ &\quad + 4y_{k-1} + y_{k-2} + y_{k+2}) \sin \alpha] \sin \alpha. \end{aligned} \quad (13)$$

Ces équations sont valables pour toutes les masses, sauf les deux premières et les deux dernières. On a, par exemple, pour la première:

$$\begin{aligned} -m\ddot{x}_1 &= f[(x_1 - x_2) \sin \alpha + (y_1 + y_2) \cos \alpha] \sin \alpha \\ &\quad - D[(x_3 - x_1) \cos \alpha + (y_1 + 2y_2 + y_3) \sin \alpha] \cos \alpha, \\ -m\ddot{y}_1 &= f[(x_1 - x_2) \sin \alpha + (y_1 + y_2) \cos \alpha] \cos \alpha \\ &\quad + D[(x_3 - x_1) \cos \alpha + (y_1 + 2y_2 + y_3) \sin \alpha] \sin \alpha, \end{aligned}$$

et pour la deuxième:

$$\begin{aligned} -m\ddot{x}_2 &= f[(2x_2 - x_1 - x_3) \sin \alpha + (y_3 - y_1) \cos \alpha] \sin \alpha \\ &\quad - D[(x_4 - x_2) \cos \alpha + (y_2 + 2y_3 + y_4) \sin \alpha] \cos \alpha, \\ -m\ddot{y}_2 &= f[(x_1 - x_3) \sin \alpha + (2y_2 + y_1 + y_3) \cos \alpha] \cos \alpha \\ &\quad + D[(x_4 + 2x_3 - x_2 - 2x_1) \cos \alpha \\ &\quad + (y_4 + 4y_3 + 5y_2 + 2y_1) \sin \alpha] \sin \alpha. \end{aligned}$$

Les équations (13) admettent une solution du type $x_k = u \lambda^k e^{i\omega t}$ et $y_k = v \lambda^k e^{i\omega t}$. Par substi-

tution, on obtient le système en u, v

$$\left. \begin{aligned} -u \left[m\omega^2 + f \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} - 2 \right) \sin^2 \alpha + D \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \alpha \right] \\ + v \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda \right) \sin \alpha \cos \alpha \left[-f + D \left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \right] \\ u \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda \right) \sin \alpha \cos \alpha \left[f - D \left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \right] \\ + v \left[-m\omega^2 + f \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} + 2 \right) \cos^2 \alpha \right. \\ \left. + D \left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \alpha \right] \end{aligned} \right\} = 0, \quad (14)$$

Il est équivalent au système suivant :

$$\left. \begin{aligned} -u \left[+m\omega^2 + f \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} - 2 \right) \sin^2 \alpha + D \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \alpha \right] \\ + v \left(\frac{1}{\lambda} - \lambda \right) \sin \alpha \cos \alpha \left[-f + D \left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \right] \\ -m^2\omega^2 + m\omega^2 \left\{ f \left[2 + \left(\lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \cos 2\alpha \right] \right. \\ \left. + D \left[\left(2 + \frac{1}{\lambda} + \lambda \right)^2 \sin^2 \alpha \right. \right. \\ \left. \left. - \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \cos^2 \alpha \right] \right\} \\ \left. + f D \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right)^2 \left(2 + \lambda + \frac{1}{\lambda} \right) \right\} \end{aligned} \right\} = 0. \quad (15)$$

En posant

$$\frac{m\omega^2}{f} = K, \quad \frac{D}{f} = \varepsilon, \quad \lambda + \frac{1}{\lambda} = \theta,$$

la seconde équation (15) s'écrit plus simplement

$$K^2 - K[2 + \theta \cos 2\alpha + \varepsilon(2 + \theta)(2 - \theta \cos 2\alpha)] \\ + \varepsilon(2 - \theta)(2 + \theta)^2 = 0. \quad (16)$$

Une grande différence apparaît avec le cas précédent. Tandis que pour $D = 0$, à chaque valeur de K correspond une seule valeur de θ , soit la propagation d'une onde unique dans les deux sens, on a maintenant, pour chaque valeur de K , trois valeurs de θ , qui correspondent à trois ondes différentes.

Lorsque $|\theta|$ est réel et supérieur à 2, on a un mouvement d'extrémités.

Lorsque $|\theta|$ est réel et inférieur à 2, il y a une onde non amortie qui se propage le long de la chaîne.

Lorsque θ est complexe, c'est une onde amortie qui se propage.

Bien entendu, lorsque l'on fait $D = 0$ dans (16), on retrouve (4 b), et, de même, lorsque l'on fait $f = 0$, on obtient

$$K' = (\theta + 2)(2 - \theta \cos^2 \alpha) \quad \text{avec} \quad K' = \varepsilon \frac{m\omega^2}{D}. \quad (17)$$

Les trois courbes représentant (4 b), (17) et (16) sont figurées sur le même graphique (fig. 3). La construction a été faite en posant $2\alpha = 109^\circ, 30'$, $\varepsilon = 0,1$. On voit que, lorsque l'on se borne à θ réel et inférieur en valeur absolue à 2, la courbe (16) est, dans une région voisine de (4 b). Dans une autre

partie, elle est voisine de (17). Dans chacune de ces régions, on peut distinguer une onde de valence ou de déformation.

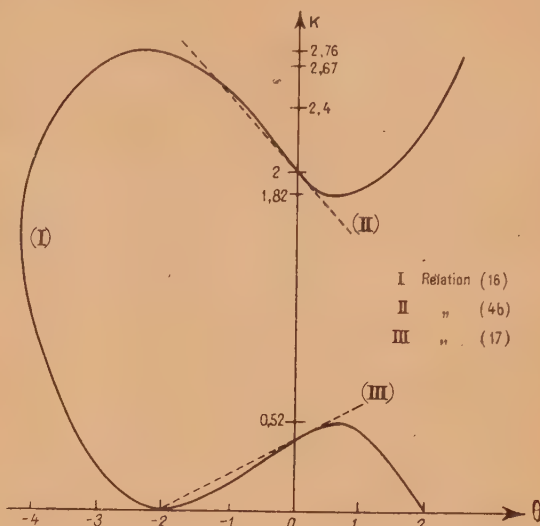


Fig. 3.

Il résulte de (16) que x_k et y_k sont donnés par des expressions du type

$$\left. \begin{aligned} x_k &= (u_1 \lambda_1^k + u_2 \lambda_2^k + u_3 \lambda_3^k \\ &\quad + u'_1 \lambda_1^{-k} + u'_2 \lambda_2^{-k} + u'_3 \lambda_3^{-k}) e^{i\omega t}, \\ y_k &= (v_1 \lambda_1^k + v_2 \lambda_2^k + v_3 \lambda_3^k \\ &\quad + v'_1 \lambda_1^{-k} + v'_2 \lambda_2^{-k} + v'_3 \lambda_3^{-k}) e^{i\omega t}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

La première équation (15) permet d'exprimer les v en fonction des u , et il nous reste donc finalement neuf paramètres pour l'instant arbitraires : $u_1, u_2, u_3, u'_1, u'_2, u'_3, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Les conditions aux limites doivent permettre de résoudre complètement le problème.

Envisageons tout d'abord les masses A_1, A_2 . Nous avons établi précédemment les équations de leur mouvement. Écrivons que leurs coordonnées doivent satisfaire aux équations générales dans lesquelles on introduit les termes supplémentaires

$$x_0 = u_1 + u_2 + u_3 + u'_1 + u'_2 + u'_3, \\ x_{-1} = u_1 \lambda_1^{-1} + u_2 \lambda_2^{-1} + u_3 \lambda_3^{-1} + u'_1 \lambda_1 + u'_2 \lambda_2 + u'_3 \lambda_3.$$

La comparaison des deux sortes d'équations obtenues conduit à

$$\left. \begin{aligned} a. \quad (x_2 - x_0) \cos \alpha + (2y_1 + y_0 + y_2) \sin \alpha &= 0, \\ b. \quad (x_0 - x_1) \sin \alpha + (y_0 + y_1) \cos \alpha &= 0, \\ c. \quad (x_1 - x_{-1}) \cos \alpha + (y_1 + 2y_0 + y_{-1}) \sin \alpha &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Les termes A_{n-1} et A_n fournissent d'autres conditions. Il sera plus simple d'exprimer que le mouvement est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie binaire que possède toujours la molécule.

On voit que dans ce cas les formules auxquelles on aboutit sont nettement plus compliquées que dans le cas précédent, et ne permettent pas cette fois d'obtenir λ au moyen d'une formule simple.

Kirkwood [3] a essayé de tourner la difficulté, tenant à la considération des conditions limites en posant $\lambda = \frac{2\pi p}{n}$. A la suite de son travail, Pitzer [4]

a admis empiriquement quel'on devait prendre $\lambda = \frac{\pi q}{n}$. Cela revient à admettre pour le cas général la condition obtenue pour $D = 0$. On ne saurait obtenir ainsi des fréquences à peu près correctes que dans le cas où le terme D a une influence très faible. Il semble, en particulier, impossible de trouver un ordre de grandeur correct des fréquences de déformation. La comparaison des résultats obtenus pour le pentane par Pitzer avec ceux calculés directement par Kassel [5] justifie cette distinction :

Pitzer (en cm^{-1})....	1102	1025	983	933
	460	317	304	-
Kassel (")....	1115	1041	1008	946
	428	336	213	-

C'est pourquoi nous indiquerons le principe de la résolution rigoureuse du problème, bien que la méthode conduise à des calculs numériques pénibles. L'usage des conditions aux limites varie suivant la valeur de λ , c'est-à-dire de K . Nous exposerons le détail des calculs lorsque l'on a $0 < K < 0,52$, c'est-à-dire, en attribuant la fréquence 919 cm^{-1} au groupement CH_2-CH_2 , $0 < \omega < 470 \text{ cm}^{-1}$. Nous nous contenterons d'indiquer, dans un tableau, les résultats pour les autres intervalles de variation de K qu'il faut envisager.

La figure 3 montre que pour $0 < K < 0,52$, à chaque valeur de K correspondent :

a. une valeur de $|\theta|$ réelle et supérieure à 2. Elle nous fournit pour λ deux valeurs réelles λ_1 et λ_1^{-1} correspondant à une mouvement d'extrémités pour chaque bout de la molécule;

b. deux valeurs de $|\theta|$ réelles et inférieures à 2. Elles fournissent, pour deux couples de valeur $e^{\pm i\beta_2}$ et $e^{\pm i\beta_3}$ correspondant à des vibrations de chaînes.

Il en résulte qu'au voisinage de l'extrémité A, on a, en prenant $\lambda_1 < 1$ et en supposant la chaîne assez longue pour que $C_1 \lambda_1^{-k} \neq 0$,

$$x_k = [C_1 \lambda_1^k + C_2 e^{ki\beta_2} + \bar{C}_2 e^{-ki\beta_2} + C_3 e^{ki\beta_3} + \bar{C}_3 e^{-ki\beta_3}] e^{i\omega t}.$$

On obtient de même

$$y_k = [p_1 C_1 \lambda_1^k + p_2 (C_2 e^{ki\beta_2} - \bar{C}_2 e^{-ki\beta_2}) + p_3 (C_3 e^{ki\beta_3} - \bar{C}_3 e^{-ki\beta_3})] e^{i\omega t},$$

où les termes p ont la même signification que précédemment. Ces expressions s'écrivent plus simplement, en posant $C_2 = \rho_2 e^{i\varphi_2}$ et $C_3 = \rho_3 e^{i\varphi_3}$,

$$x_k = [C_1 \lambda_1^k + \rho_2 \cos(k\beta_2 + \varphi_2) + \rho_3 \cos(k\beta_3 + \varphi_3)] e^{i\omega t},$$

$$y_k = [p_1 C_1 \lambda_1^k + ip_2 \rho_2 \sin(k\beta_2 + \varphi_2) + ip_3 \rho_3 \sin(k\beta_3 + \varphi_3)] e^{i\omega t}.$$

A chaque valeur de K correspond une valeur pour λ_1 , β_2 , β_3 . Lorsque l'on applique la condition de symétrie ou d'antisymétrie aux masses centrales pour lesquelles nous supposons le terme en λ_1 négligeable, on trouve

$$\frac{n+1}{2} \beta_2 + \varphi_2 = \frac{\pi}{2} \quad (\text{symétrie}),$$

$$\frac{n+1}{2} \beta_2 + \varphi_2 = \pi \quad (\text{antisymétrie}),$$

la chaîne étant supposée de n atomes.

Tableau indiquant la nature du mouvement suivant la valeur de K .

K .	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}.$	Nature du mouvement.
$0 < K < 0,52$	$0 < \omega < 470$	Une oscillation d'extrémités et deux de chaîne
$0,52 < K < 1,82$	$470 < \omega < 890$	Trois oscillations d'extrémités, dont deux correspondant à des ondes amorties
$1,82 < K < 2,40$	$890 < \omega < 1010$	Une oscillation d'extrémités et deux de chaîne
$2,40 < K < 2,67$	$1010 < \omega < 1070$	Deux oscillations d'extrémités et une de chaîne
$2,67 < K < 2,76$	$1070 < \omega < 1090$	Trois oscillations d'extrémités
$K < 2,76$	$\omega > 1090$	Trois oscillations d'extrémités, dont deux correspondant à des ondes amorties

Finalement, x_k et y_k ne dépendent plus que de trois paramètres C_1 , ρ_2 , ρ_3 . Les conditions (19) fournissent trois équations linéaires et homogènes entre C_1 , ρ_2 , ρ_3 . La méthode de calcul consiste à rechercher les valeurs de K pour lesquelles les trois équations sont compatibles.

Conséquences des calculs précédents. —

1. RECHERCHE DES FRÉQUENCES COMMUNES AUX HYDROCARBURES SATURÉS.—S'il existe des fréquences communes dues aux mouvements étudiés précédemment, elles ne peuvent être dues qu'à des mouvements d'extrémités de la molécule. La condition

de symétrie et d'antisymétrie écrite précédemment montre, en effet, que pour K donné, c'est-à-dire pour des valeurs déterminées de λ et β , les valeurs de φ dépendent de la longueur de la chaîne. De tels mouvements ne peuvent avoir lieu que dans trois régions :

$470 < \omega < 890$, $1070 < \omega < 1090$, $\omega > 1090$ (en cm^{-1}).

Nous éliminerons tout de suite la troisième région qui semble correspondre à des fréquences trop élevées pour le mouvement envisagé.

Les valeurs faiblement supérieures à 1090 cm^{-1} obtenues par Kassel correspondent à des constantes numériques légèrement différents des nôtres.

Nous avons appliqué les méthodes de calcul numérique indiquées ci-dessus aux deux premières régions. Elles n'ont conduit à aucune solution. Donc, *dans le cas de molécules assez longues, il n'existe aucune fréquence de vibration de la chaîne carbonée commune aux différents corps.* Cela est vraisemblablement applicable dès que la molécule possède plus de 7 ou 8 atomes de carbone.

2. INFLUENCE DE LA DÉFORMATION DES ANGLES DE LA CHAÎNE SUR LES OSCILLATIONS DE VALENCE. — Pour avoir un ordre de grandeur de cette influence, nous avons choisi le cas particulier de l'heptane normal; lorsque l'on suppose l'angle de valence de la chaîne constant, on trouve, parmi les fréquences possibles, la valeur 950 cm^{-1} , pour $K = 2,12$. L'étude complète, possible dans ce cas, conduit à $K = 2,16$, soit $\omega = 962 \text{ cm}^{-1}$. On trouve bien dans le spectre Raman une raie à 963 cm^{-1} et dans le spectre infrarouge une bande d'absorption à 971 cm^{-1} . On remarque d'ailleurs que la constante ρ_2 , qui correspond à la branche de courbe voisine de 11 (fig. 3) est de 20 à 100 fois plus grande que C_1 et ρ_3 , qui correspondent respectivement aux branches de courbes introduites par la considération des angles de valence. Cette application numérique justifie, pour le domaine envisagé, la méthode de Pitzer [4].

3. POSSIBILITÉS D'OBSERVER LES VIBRATIONS DE VALENCE DUES A LA CHAÎNE CARBONÉE. — Le tableau que nous avons donné montre que ces fréquences ne peuvent être situées que dans le domaine

$890-1070 \text{ cm}^{-1}$. Lorsque l'on s'écarte de $0 = \pm 2$, c'est-à-dire de $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$, les différents groupements constituant la chaîne possèdent des phases différentes les uns des autres. Il doit en résulter que, par suite d'un phénomène d'interférences, le moment électrique induit et le tenseur des polarisabilités prennent une valeur d'autant plus faible, lorsqu'on les rapporte au nombre d'atomes de carbone en jeu, que la chaîne est plus longue. Lorsque la longueur de la chaîne augmente, un certain nombre de raies doivent avoir une intensité faible, ce qui est conforme à la réalité, et il semble inutile, pour expliquer ce phénomène, de supposer la chaîne non plane [6].

Les considérations précédentes nous conduisent à penser que bien peu de raies observées dans l'intervalle $700-1100 \text{ cm}^{-1}$ peuvent s'interpréter par des vibrations de la chaîne carbonée. On rencontre, en particulier, dans tous les hydrocarbures normaux, trois fréquences au voisinage de $750, 900, 1060 \text{ cm}^{-1}$. Elles ne peuvent s'expliquer par le schéma précédent; la seule exception pourrait concerner la raie 900 cm^{-1} . Le problème est d'ailleurs compliqué par le manque de données expérimentales en lumière polarisée en ce qui concerne l'effet Raman, ce qui rend plus hasardeuse toute attribution des raies observées.

On est conduit à chercher l'explication des faits expérimentaux en faisant intervenir d'autres mouvements moléculaires, en particulier, les mouvements des groupements CH_2 se déplaçant en bloc par rapport au reste de la chaîne, ce qui est l'objet d'une étude en cours.

La théorie ainsi édiflée ne sera d'ailleurs qu'une première approximation, car on constate expérimentalement l'existence de fréquences communes aux spectres de diffusion et d'absorption infrarouge lorsque la chaîne comprend un nombre pair d'atomes de carbone, ce qui est interdit par les règles de sélection dans le cas du modèle que nous avons considéré. Il est donc vraisemblable que ce modèle ne constitue que l'une des formes réellement présentes dans les carbures normaux à l'état liquide.

Les auteurs expriment leur reconnaissance à M. J. Cabannes, Membre de l'Institut, de l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner pour leur travail.

Manuscrit reçu le 18 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] PARODI, *J. de Physique*, 1941, **2**, p. 58.

[2] BARRIOL, *Ibid.*, 1939, **5**, p. 215.

[3] KIRKWOOD, *J. of chem. Physic*, 1939, **7**, p. 506.

[4] PITZER, *Ibid.*, 1940, **8**, p. 711.

[5] KASSEL, *Ibid.*, 1935, **3**, p. 326.

[6] ROSENBAUM, *Ibid.*, 1941, **9**, p. 295.

EFFETS DOPPLER ET COMPTON,
INTERFÉRENCES, LOIS DE DESCARTES ET AGITATION THERMIQUE.
RELATIONS ENTRE CES PHÉNOMÈNES ⁽¹⁾

Par M. F. WOLFERS.

Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences d'Alger.

Sommaire. — Nous désirons attirer l'attention sur certaines corrélations qui ne semblent pas avoir reçu jusqu'ici toute la considération qu'elles méritent. Il résulte notamment des faits, que le mouvement thermique des particules réfléchissantes d'une surface est nul dans le sens normal à la surface, laquelle représente donc un nœud rigoureux pour les ondes thermiques longitudinales, si elle réfléchit parfaitement. Certaines prévisions sont faites, et des formules sont données qui pourraient être contrôlées expérimentalement.

1. Réflexion et réfraction. — On sait depuis longtemps comment s'expliquent, dans la théorie des ondes, les phénomènes de réflexion et de réfraction ainsi que les lois bien connues auxquelles ils obéissent. Une onde plane rencontrant un miroir, l'onde réfléchie est telle qu'il y ait concordance de phase entre les vibrations en tous ses points. De même pour l'onde réfractée, si le miroir est transparent. La construction d'Huyghens n'exprime pas autre chose. Nous laisserons de côté le cas des corps anisotropes pour ne pas compliquer inutilement la question. D'autre part, pour ne préciser le mécanisme des phénomènes qu'autant qu'il sera nécessaire ici, nous dirons que la matière réagit sur le rayonnement par l'intermédiaire de *résonateurs*, qu'il s'agisse (selon l'ordre de grandeur de la longueur d'onde) d'électrons, d'atomes, de molécules ou d'ensembles de molécules. Ces *résonateurs* exécutent des vibrations forcées sous l'action des ondes incidentes; ils réémettent à leur tour des ondes sphériques de même fréquence, cohérentes avec les premières, que nous appelons *ondes diffusées*. Il est équivalent de dire, dans le langage corpusculaire, que nos résonateurs absorbent des *photons* et qu'ils les réémettent aussitôt dans toutes les directions, statistiquement distribuées en tous sens. Ce nouveau langage sera plus commode pour l'application des formules relativistes, seules rigoureuses.

Au sein d'un milieu homogène, nos ondes « diffusées » se compensent par interférences, dans toutes les directions sauf celle de la propagation rectiligne. Après la rencontre d'une surface qui sépare deux milieux d'indice différent, c'est-à-dire où les vitesses de propagation sont différentes, on n'observe de réflexion ou de réfraction régulière que si les ondes

diffusées sont de même fréquence et cohérentes. Ou bien encore, les photons diffusés par les résonateurs doivent avoir subi un retard dans le temps — retard qui peut être nul, — identique pour tous; et s'il y avait un changement de fréquence au cours de ces diffusions, celui-ci devrait être aussi le même pour tous. Ces conditions doivent être remplies, non pas avec une approximation plus ou moins grande, mais bien en toute rigueur.

Si nous supposons qu'une proportion croissante des résonateurs formant la surface d'un miroir cesse d'obéir strictement à cette règle, nous verrons l'intensité du rayonnement réfléchi décroître progressivement (le pouvoir réflecteur diminuerait peu à peu), jusqu'à s'annuler lorsqu'il y aurait incohérence complète. Par contre, et en même temps, un rayonnement incohérent serait diffusé en tous sens, dont l'intensité irait en croissant et dont la fréquence se trouverait étalée sur une bande plus ou moins large. Nous reviendrons là-dessus (§§ 4 et 8).

2. Interférences. — Considérons maintenant les phénomènes classiques d'interférences, et — pour fixer les idées — prenons les franges d'un seul miroir (de Lloyd) : les ondes réfléchies sur le miroir interfèrent avec celles qui viennent directement de la source. De la seule existence de ce phénomène, nous pouvons tirer cette conclusion que, non seulement les ondes réfléchies doivent avoir, comme plus haut, une seule et même fréquence, mais encore que cette fréquence ν doit rester la même que celle des ondes venant de la source; et cela en toute rigueur. Le changement de fréquence $\Delta\nu$ introduit par chaque résonateur doit être nul, sinon l'onde diffusée par le résonateur ne peut plus contribuer à la formation du faisceau réfléchi ou réfracté normalement : il se produirait avec les ondes directes

⁽¹⁾ Mémoire présenté en résumé au cours des « Réunions d'Opticiens », tenues à Paris en octobre 1946.

des battements de fréquence $\Delta\nu$, qui ne s'observent jamais. Mais on aurait, par contre, de la lumière diffusée incohérente.

Il est facile de vérifier ⁽²⁾ qu'une variation de fréquence, à la limite de ce qui est perceptible par les méthodes spectroscopiques les plus sensibles (variation de longueur d'onde $\Delta\nu \sim 0,001 \text{ \AA}$), produirait encore des millions de battements par seconde; une variation infime de 10^{-10} \AA en produirait 12, et aucun effet d'interférence ne pourrait se manifester. Il est donc naturel de poser

$$\Delta\nu = \Delta\lambda = 0,$$

3. Il existe cependant deux phénomènes bien connus qui sembleraient devoir nécessairement modifier la fréquence des ondes ou photons émis par les résonateurs : ce sont l'effet Doppler-Fizeau et l'effet Compton. L'intervention du premier paraît absolument inévitable, puisque tous les résonateurs participent nécessairement à l'agitation thermique; tout au plus pourrait-on éventuellement en faire abstraction au voisinage du zéro absolu. Les recherches célèbres de Buisson et Fabry sur la largeur, en fonction de la température, des raies spectrales d'émission des gaz (flammas, tubes à décharges), confirment entre autres ce point de vue : l'agitation thermique a pour effet d'élargir les raies, c'est-à-dire de modifier la longueur d'onde.

Quant à l'effet Compton, de nature plus spécifiquement quantique, il n'est strictement nul que dans la direction même de propagation; il le serait aussi, et en toute direction, pour des résonateurs « liés », qui, en toute rigueur, n'existent pas. Si un photon « diffusé » par un résonateur libre de masse m subit un changement de direction θ , la variation de longueur d'onde est $\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta)$; on la considère généralement comme négligeable en optique proprement dite; mais ici, nous devons appliquer la formule à des résonateurs quelconques, électrons libres des métaux, atomes ou molécules, quel que soit m .

Prenons par exemple un atome d'argent supposé libre, à la surface d'un miroir, dans le cas d'une incidence de 45° . Alors $\theta = \frac{\pi}{2}$, et $\Delta\lambda$ est maximum.

Sa valeur est $\Delta\lambda_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}$ ($\Delta\nu = 14\,600$). Il n'y aurait donc, de ce fait, pas d'interférences possibles, et même si les atomes d'argent étaient assez fortement liés. Quant aux électrons libres, l'effet serait 1840×108 fois plus grand (rapport des masses), d'où $\Delta\lambda_0 = 0,024 \text{ \AA}$. Cela suffirait pour

troubler, de façon marquée, les observations faites, par exemple, avec une lame de Lummer; on ne l'a jamais constaté. Il est donc nécessaire de rechercher comment les interférences entre rayons directs et réfléchis demeurent possibles quand même.

4. Divers auteurs ont recherché directement s'il n'y aurait pas un changement de longueur d'onde par réflexion, décelable par un élargissement des raies spectrales par rapport aux raies du faisceau incident. L'expérience a été faite pour des miroirs métalliques (électrons libres) et non métalliques. Citons les travaux de M. Cabannes et de ses collaborateurs; les derniers en date sont ceux de Jean Roig et Jean Gobert ⁽³⁾ : les résultats ont toujours été négatifs; une réflexion n'entraîne aucun élargissement appréciable des raies spectrales, à 10^{-3} \AA près. D'après ce que nous avons dit plus haut (§ 1), il semble qu'un effet de ce genre pourrait être recherché, avec plus de chances de succès, dans la lumière diffusée irrégulièrement (cf. §§ 5d et 6b).

5. Effet Doppler. — Pour lever les difficultés exposées ci-dessus, nous allons calculer d'abord, sans aucune approximation, la variation de fréquence qu'il faut prévoir par effet Doppler, et chercher dans quelles conditions elle peut s'annuler. Nous trouverons qu'il faut et qu'il suffit pour cela que les lois de Descartes soient satisfaites et que la vitesse des résonateurs soit exclusivement orientée dans le plan tangent à la surface réfléchissante (ou réfringente).

Soit en effet un plan P séparant deux milieux d'indices n et n' . Nous adopterons le langage corpusculaire. La source S, située dans le premier milieu, émet des photons de fréquence ν_s , dont l'un rencontre, dans P, une particule diffusante (ou résonateur) M. La vitesse relative de M par rapport à S étant v , soit α_s l'angle de SM avec \vec{v} , mesuré par un observateur fixe par rapport à S. Pour un observateur lié à M, la fréquence reçue serait ν_m et l'angle α mesuré serait α_m . Les formules relativistes qu'on déduit de la transformation de Lorentz permettent d'exprimer ν_m en fonction de ν_s , ce qui revient à écrire la loi de l'effet Doppler. On trouve, en toute rigueur ⁽⁴⁾ :

$$\nu_m = \nu_s \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{1 + \beta n \cos \alpha_m} \quad (1)$$

Une transformation simple ⁽⁵⁾ permet encore de remplacer α_m par α_s dans cette expression, et il vient

$$\nu_m = \nu_s \frac{1 - \beta n \cos \alpha_s}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (1')$$

⁽³⁾ Jean ROIG et Jean GOBERT, C. R. Acad. Sc., 1945, 221, p. 620.

⁽⁴⁾ Voir, par exemple, J. BECQUEREL : *Le Principe de Relativité*, Gauthier-Villars, 1922, Chap. VII, § 29.

⁽⁵⁾ J. BECQUEREL, loc. cit., § 31.

⁽²⁾ c étant la vitesse de la lumière, $\lambda\nu = c$, d'où $\Delta\nu = -\nu \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. Pour une lumière visible moyenne $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\nu = 6 \cdot 10^{14}$, et si $\Delta\lambda = 10^{-8} \text{ \AA} = 10^{-11} \text{ cm}$, $\Delta\nu = 12 \cdot 10^7$. Pour $\Delta\lambda = 10^{-10} \text{ \AA}$ (10^{-8} fois le rayon d'un proton), $\Delta\nu = 12$. Il y aurait encore douze battements par seconde.

Le photon reçu par M est aussitôt réémis; supposons qu'il soit reçu par un observateur O', placé dans le premier ou dans le deuxième milieu, et immobile par rapport à S. Pour lui, la fréquence reçue sera ν_0 (au lieu de ν_s pour les photons reçus directement de S). L'angle de $\overrightarrow{MO'}$ (fig. 1) avec la

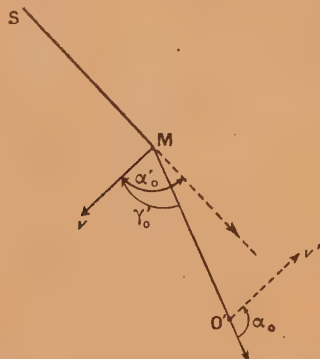


Fig. 1.

vitesse relative ($\vec{v}' = -\vec{v}$) de O' par rapport à M, sera α'_0 ; l'angle γ'_0 de $\overrightarrow{MO'}$ avec \vec{v} en est le supplément. En transcrivant pour M et O' la relation (1) relative à S et M, on trouve

$$\nu_0 = \nu_M \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1 + \beta n' \cos \alpha'_0} = \nu_M \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1 - \beta n' \cos \gamma'_0}. \quad (2)$$

Comme l'angle α_0 de SM avec \vec{v} , mesuré par O', est égal à α_s , nous remplacerons α_s par α_0 dans (1); et en multipliant membre à membre (1') par (2), il vient finalement

$$\nu_0 = \nu_s \frac{1 - \beta n \cos \alpha_0}{1 - \beta n' \cos \beta'_0}. \quad (3)$$

De cette formule, nous pourrions tirer les conséquences suivantes :

a. Dans un seul milieu homogène ($n = n'$), $\nu_0 = \nu_s$ entraîne $\alpha_0 = \gamma'_0$, c'est-à-dire la loi de propagation rectiligne, et réciproquement. Pas d'effet Doppler dans ce cas.

b. La formule relative à la réflexion s'obtient si l'observateur est en O, dans le premier milieu; il suffit de faire $n = n'$ et de supprimer les accents concernant ν et α : l'on obtient la relation

$$\nu_0 = \nu_s \frac{1 - \beta \cos \alpha_0}{1 - \beta \cos \gamma_0}. \quad (4)$$

Pour qu'il y ait réflexion régulière il faut, avons-nous montré, que ν_0 soit le même pour tous les rayons réfléchis par les particules M. Par suite, ν_0 doit être indépendant de la vitesse \vec{v} des particules, c'est-à-dire de β . Pour qu'on puisse observer

des franges telles que celles de Lloyd, il faut en outre que $\nu_0 = \nu_s$. Dans l'un comme dans l'autre cas, il faut donc que

$$\cos \alpha_0 = \cos \gamma_0 \quad \text{ou} \quad \boxed{\alpha_0 = \gamma_0}.$$

Réciproquement, cette condition entraîne

$$\nu_0 = \nu_s \quad \text{ou} \quad \boxed{\Delta \nu = 0}.$$

La condition $\alpha_0 = \gamma_0$ exprime que \vec{v} se trouve toujours dans le plan bissecteur P de l'angle que fait SM avec MO (fig. 2). MN étant la normale à

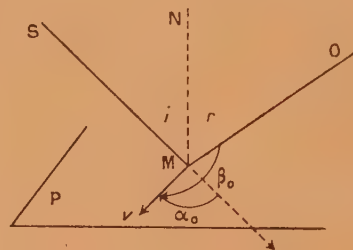


Fig. 2.

ce plan qui contient tous les \vec{v} , celle-ci se trouve dans le plan SMO qui est donc le plan d'incidence. Les projections sur celui-ci des angles α_0 et γ_0 sont les compléments des angles d'incidence et de réflexion, qui sont donc égaux, et nous retrouvons les lois de Descartes. Enfin, le plan P est le plan tangent à la surface du miroir, et il contient toutes les vitesses des particules diffusantes. Notre proposition est donc démontrée. Réciproquement, si les vitesses sont dans cette surface, les lois de Descartes étant satisfaites, on a $\Delta \nu = 0$.

c. Si O' est dans le second milieu, la condition nécessaire et suffisante pour que $\nu_s = \nu_0$ est, d'après (3),

$$n \cos \alpha_0 = n' \cos \gamma'_0, \quad (5)$$

relation qui n'exprime qu'un corollaire bien connu de la loi de Descartes $n \sin i = n' \sin r$, car α_0 et γ'_0 représentent les angles formés respectivement par les rayons incident et réfracté avec une droite quelconque \vec{Mv} du plan réfringent. Donc les lois de la réfraction, avec la condition que \vec{v} soit dans P, entraînent $\Delta \nu = 0$, et réciproquement.

d. Si, enfin, nous supposons que certains résonateurs échappent à la condition qui concerne \vec{v} , et que, par suite de la lumière soit diffusée par le miroir, véritable diffusion moléculaire tout à fait indépendante de celle qui résulte des défauts de

polissage, il en résulterait une valeur calculable ou pour $\Delta\nu$.

De (4), on tire approximativement

$$\frac{\nu_0}{\nu_s} \simeq (1 - \beta \cos \alpha_0)(1 + \beta \cos \gamma_0)$$

ou

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \beta(\cos \gamma_0 - \cos \alpha_0), \quad (6)$$

et ce rapport varie de zéro à 2β au maximum; d'où $|\Delta\lambda| \leq 2\beta\lambda$, ce qui donne, pour la lumière visible, quelques centièmes d'angström au maximum (*).

6. Effet Compton. — Il nous reste à examiner le rôle de l'effet Compton. Nous admettrons que le résonateur M, de masse m et de vitesse \vec{v}_0 , reçoit, de S, un photon de fréquence ν_0 , et qu'il en renvoie un autre de fréquence ν' dans la direction \vec{MO} . M reçoit ainsi une impulsion qui lui communique une vitesse supplémentaire μ située dans le plan SMO.

D'après ce qui précède, \vec{v}_0 se trouve dans le plan P et se compose avec μ , donnant une résultante \vec{v} ; celle-ci devra aussi se trouver dans P. Soit ω l'angle de \vec{v} avec P : il faudra donc faire $\omega = 0$; cependant, nous conserverons cet angle dans les formules, pour plus de généralité et pour mieux apercevoir le rôle des forces de liaison.

Nous appellerons V et V' les vitesses de propagation des ondes dans les deux milieux d'indice n et n' : les photons transportent les quantités de mouvement

$$\frac{h\nu}{V} = \frac{h\nu}{c} n \quad \text{et} \quad \frac{h\nu'}{c} n'$$

respectivement. Posons

$$\beta_0 = \frac{v_0}{c}, \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad \beta_{0,r} = \frac{v_{0,r}}{c}$$

pour la composante de v_0 suivant un axe x , et ainsi de suite. Pour abrégé nous poserons encore

$$\sqrt{1 - \beta_0^2} = \alpha_0, \quad \nu = \nu' + \Delta\nu \quad \text{et} \quad a = \frac{mc^2}{h}.$$

Cela posé, exprimons d'abord qu'il y a *conservation de l'énergie* (ce qui n'est pas évident *a priori*) : l'énergie cinétique communiquée à M étant (*) égale à la variation de $mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right)$, on aura

$$h\nu = h\nu' + mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \beta_0^2}} \right)$$

(*) Si ν décroît (loi de Stokes), ceci ferait prévoir $\hat{r} < \hat{i}$, ou du moins que l'intensité diffusée serait plus grande dans le cône $\hat{r} < \hat{i}$ qu'à l'extérieur.

$$\Delta\nu = a \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{1}{\alpha_0} \right). \quad (7)$$

Il convient ensuite d'exprimer la *conservation de la quantité de mouvement*. A cet effet, nous projeterons les vitesses sur un axe \vec{Mx} , intersection des plans P et SMO, sur un axe \vec{My} perpendiculaire à M dans P, et sur un axe \vec{Mz} normal à P. Nous pourrions laisser de côté pour le moment les composantes suivant \vec{Mz} , absorbées par les forces de liaison (cf. § 7). \vec{v}_0 se décompose en deux composantes, $V_0 \cos \varphi_0$ et $v_0 \sin \varphi_0$, φ_0 étant l'angle de \vec{v}_0 avec \vec{Mx} ; de même, \vec{v} se décompose en $v_x = v \cos \omega \cos \varphi$ et $v_y = v \cos \omega \sin \varphi$. La quantité de mouvement (*) de M a pour composantes :

$$p_i = \frac{m v_i}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{mc \beta_i}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Suivant l'axe y , p_y restera constant, c'est-à-dire que

$$\frac{mc \beta \cos \omega \sin \varphi}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{mc \beta_0 \cos \varphi_0}{\alpha_0}, \quad (8)$$

d'où l'on pourra tirer φ .

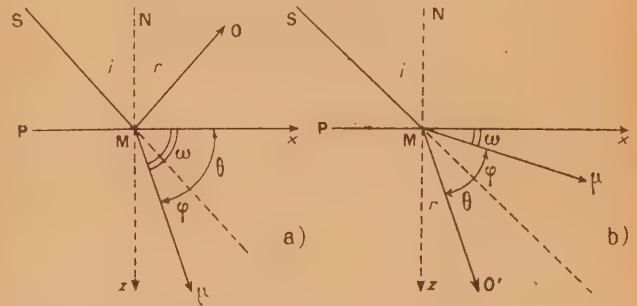


Fig. 3. — Les angles φ et θ sont limités à la demi-droite pointillée.

Suivant l'axe x , on aura, pour le cas de la réflexion (fig. 3 a) (*) :

$$\begin{aligned} \frac{h\nu}{V} \sin i - \frac{h\nu'}{V} \sin r \\ = \frac{mc \beta \cos \omega \cos \varphi}{\sqrt{1 - \beta^2}} - \frac{mc \beta_0 \cos \varphi_0}{\alpha_0} = \Delta p_x; \quad (9a) \end{aligned}$$

(*) J. BECQUEREL, *loc. cit.* Voir aussi, par exemple, dans E. BLOCH : *L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta*, le chapitre sur l'effet Compton.

(*) Sur les figures, θ et φ représentent les angles qui s'introduisent naturellement dans la théorie habituelle de l'effet Compton. On peut, si l'on préfère, partir des formules ordinaires en θ et φ , les relations entre les angles étant évidentes : pour la réflexion

$$\theta = \pi - (i + r) \quad \text{et} \quad \varphi = \omega + i - \frac{\pi}{2};$$

pour la réfraction

$$\theta' = i - r' \quad \text{et} \quad \varphi' = \frac{\pi}{2} - i - \omega = -\varphi.$$

et pour la réfraction (fig. 3 b)

$$\frac{h\nu}{c} n \sin i - \frac{h\nu'}{c} n' \sin r' = \Delta p_x. \quad (9b)$$

Cette dernière formule étant générale [elle devient (9 a) si $n = n'$], nous supprimerons les accents de r et p , et il reste

$$\Delta\nu n \sin i + \nu' (n \sin i - n' \sin r) = \frac{c}{h} \Delta p_x = a \left[\frac{\beta \cos \omega \cos \varphi}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{\beta_0 \cos \varphi_0}{\alpha_0} \right]. \quad (10)$$

Essayons de discuter sommairement ces relations.

a. Si l'énergie se conserve, $\Delta\nu = 0$ entraîne $\beta = \beta_0$ d'après (7); d'après (8), $\sin \varphi \cos \omega = \sin \varphi_0$, et φ ne change pas si $\omega = 0$. Alors, $\Delta p_x = 0$, et, d'après (10), la loi de Descartes est donc satisfaite. Réciproquement, si cette loi est satisfaite avec $\Delta\nu = 0$, on a à la fois $\cos \omega \cos \varphi = \cos \varphi_0$ et $\cos \omega \sin \varphi = \sin \varphi_0$, d'où $\varphi = \varphi_0$ et $\omega = 0$. Enfin, si $\omega = 0$ et si la loi est satisfaite, on trouve, en éliminant $\Delta\nu$ entre (7) et (10) :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{1}{\alpha_0} \right) n \sin i = \frac{\beta \cos \varphi}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{\beta_0 \cos \varphi_0}{\alpha_0},$$

et (8) devient

$$\frac{\beta \sin \varphi}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{\beta_0 \sin \varphi_0}{\alpha_0};$$

ces relations sont compatibles si $\beta = \beta_0$ et $\varphi = \varphi_0$, ce qui, grâce à (7), entraîne $\Delta\nu = 0$. Ainsi donc, les lois de Descartes sont telles que la variation de fréquence par effet Compton soit nulle comme elle l'est par effet Doppler. De plus, il faut ici encore que les mouvements des résonateurs de la surface soient tangentiels. Des trois conditions

$$\Delta\nu = 0, \quad \omega = 0, \quad n \sin i = n' \sin r,$$

deux d'entre elles entraînent la troisième.

Cependant, remarquons bien ceci : dans les conditions actuelles où le résonateur n'est « libre » que dans le plan P, il n'est pas certain que l'énergie se conserve au cours de chaque processus élémentaire. Il se pourrait que du travail soit fourni ou emprunté au second milieu grâce aux forces de liaison qui maintiennent M dans P et qui absorbent l'impulsion p_z pour le moment négligée (cf. § 7). Mais si l'on pose comme faits d'expérience l'existence d'interférences (d'où $\Delta\nu = 0$), la vérification des lois de Descartes, et de plus la condition $\omega = 0$ qui est d'ailleurs imposée par l'effet de Doppler (§ 5), alors les équations (8) et (10) entraînent $\beta = \beta_0$ (avec $\varphi = \varphi_0$), et suffisent à montrer que (7) est également vérifiée. Par conséquent, l'énergie se conserve bien dans chaque processus élémentaire individuel.

b. Comme pour l'effet Doppler, nous pouvons,

ici encore, calculer $\Delta\nu$ correspondant à de la lumière irrégulièrement diffusée, par exemple à la surface d'un miroir. Nous admettrons la conservation de l'énergie et $\omega = 0$.

De (7), on tire $\sqrt{1-\beta^2}$ puis β ; cela permet de tirer $\sin \varphi$ (et $\cos \varphi$) de (8). On porte le résultat dans (10), où nous poserons encore

$$\delta = n \sin i - n' \sin r,$$

de sorte que δ caractérise l'écart du rayon irrégulier considéré d'avec la loi de Descartes. Il reste à ordonner suivant les puissances de $\Delta\nu$, et l'on trouve finalement une équation du second degré de la forme

$$\Delta\nu^2 \alpha_0 A - 2 \Delta\nu B + \nu' \delta \cdot C = 0, \quad (11)$$

où A , B et C sont des facteurs contenant n , $\sin i$, β_0 , φ , a et le produit $\nu' \delta$; à savoir :

$$\left. \begin{aligned} A &= n^2 \sin^2 i - 1, \\ B &= a(1 - n \sin i \beta_0 \cos \varphi_0) - n \sin i \alpha_0 \nu' \delta, \\ C &= \alpha_0 \nu' \delta + 2 a \beta_0 \cos \varphi_0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

On peut remplacer partout ν' par ν (sans approximation), si l'on remplace aussi $n \sin i$ par $n' \sin r$, sans autre changement⁽⁹⁾.

On voit aussitôt que $\Delta\nu = 0$ entraîne $\delta = 0$. Réciproquement, $\delta = 0$ entraîne $\Delta\nu = 0$, plus une autre solution évidemment inacceptable

$$\left(+ \frac{2 a (1 - n \sin i \beta_0 \cos \varphi_0)}{\alpha_0 A} \simeq \frac{2 a}{A} \right),$$

car a est un nombre énorme.

D'une façon approchée au second ordre près, on a $\Delta\nu = \frac{\nu \delta C}{2 B}$, où il faut donner à φ_0 toutes les valeurs de 0 à $\pm \pi$, et à β_0 les valeurs correspondant à la température de l'expérience. Aux très basses températures, où l'on peut poser $\beta_0 \simeq 0$ et $\alpha_0 \simeq 1$, on aurait la formule simplifiée⁽¹⁰⁾

$$\Delta\nu_0 = \frac{(\nu \delta 2 a \beta_0 \cos \varphi_0 + \nu \delta)}{2(a - \nu \delta n \sin i)}. \quad (13)$$

ou même, si δ n'est pas choisi trop petit,

$$\Delta\nu_0 = \frac{\nu^2 \delta^2}{2(a - \nu \delta n \sin i)}. \quad (13')$$

⁽⁹⁾ Sans l'hypothèse $\omega = 0$, il faudrait remplacer l'unité dans A et B par $\cos^2 \omega$, et ajouter un terme $\frac{a^2 \beta_0^2 \sin^2 \omega}{\alpha_0}$ après le terme $\nu' \delta \cdot C$.

⁽¹⁰⁾ Dans une note déjà ancienne (C. R. Acad. Sc., 1932, 194, p. 2202), j'ai employé des formules approchées, non relativistes (ce qui est légitime en lumière visible), et sans tenir compte de la vitesse initiale v . Le second terme du dénominateur est alors négligeable devant a , et, avec $\beta_0 \simeq 0$, il reste la formule approchée déjà publiée (en y faisant $\cos \omega = 1$) :

$$\Delta\nu \simeq \frac{\nu^2 \delta^2}{2 a}.$$

Ce sera là une valeur moyenne de $\Delta\nu$, puisque $\cos \varphi_0 = 0$.

Ce résultat montre que, si l'on veut espérer trouver un étalement notable des longueurs d'onde, il faut utiliser des rayons de haute fréquence. Et comme le produit $\nu\delta$ intervient seul, un même $\Delta\nu$ correspondra à un δ d'autant plus grand que ν sera plus petit.

Enfin, ajoutons que p_x se calculera facilement maintenant, en portant nos résultats dans (10).

Il peut être utile encore d'exprimer $\Delta\lambda$ au lieu de $\Delta\nu$ et d'introduire la valeur maxima $(\Delta\lambda)_0$ de $\Delta\lambda$ que peut donner l'effet Compton (§ 3) : on a

$$(\Delta\lambda)_0 = \frac{2h}{mc}.$$

Des transformations faciles donnent alors, au lieu de (13'),

$$\Delta\lambda \simeq \frac{(\Delta\lambda)_0 \delta^2}{2 \left(2 - \frac{(\Delta\lambda)_0}{\lambda} n \delta \sin i \right)}. \quad (14)$$

En Optique, on pourra écrire, $(\Delta\lambda)_0$ étant négligeable devant 2,

$$\Delta\lambda \simeq \frac{1}{4} (\Delta\lambda)_0 \delta^2,$$

qui est compris entre zéro et $(\Delta\lambda)_0$ environ, puisque δ ne peut dépasser la valeur 2 (à un facteur de n près).

c. Remarquons que l'agent diffusant est toujours l'électron, en dernière analyse. Prenons pour exemple, comme plus haut, un miroir d'argent : l'effet Compton peut se produire éventuellement, soit sur des électrons *libres* du métal, soit sur des électrons *liés* à des atomes Ag ($M = 108$), eux-mêmes plus ou moins liés dans le réseau cristallin : tout se passe alors comme si le résonateur était un atome plus ou moins libre.

On a

$$m_{\text{él}} \simeq 9,0 \cdot 10^{-28} \quad \text{et} \quad m_{\text{Ag}} \simeq 1,8 \cdot 10^{-22}.$$

Les valeurs de a sont

$$a_{\text{él}} \simeq 1,22 \cdot 10^{20} \quad \text{et} \quad a_{\text{Ag}} \simeq 2,45 \cdot 10^{25}.$$

Pour $\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\nu = 6 \cdot 10^{14}$. Comme δ est au plus de l'ordre de 2 unités, le terme $\nu\delta \sin i$ est infime devant a , et la formule (13) donne $\Delta\nu < 6 \cdot 10^9$ pour l'électron, et $\Delta\nu < 3 \cdot 10^8$ pour l'atome. Il ne peut donc être question d'interférences, mais la variation $\Delta\lambda$, due éventuellement aux électrons libres, pourrait être observée dans la lumière diffusée. Sa valeur maxima serait de l'ordre de $0,05 \text{ \AA}$.

d. Les résultats obtenus montrent une sorte de « collusion » entre l'effet Doppler et l'effet Compton, tendant à rendre possible la réflexion régulière et les interférences. Cela peut s'expliquer peut-être en revenant à la théorie connue de l'effet Compton,

selon laquelle la particule active absorberait d'abord le photon incident, donnant ainsi une sorte de corpuscule mixte qui prendrait une certaine vitesse sous l'action de l'impulsion reçue. Puis, aussitôt après, le photon serait réémis par la particule mixte en mouvement, la variation de longueur d'onde étant due, en définitive, à l'effet Doppler ⁽¹¹⁾. C'est donc ce dernier seul qui interviendrait, en dernière analyse.

7. **Pression de radiation.** — La pression de radiation, bien connue en théorie classique et quantique, se rattache à ce qui précède. Cela n'est pas nouveau. Nous n'en dirons quelques mots qu'afin de donner un aperçu d'ensemble de ces questions connexes.

a. Considérons seulement les photons incidents. Chacun apporte à la surface de séparation P une quantité de mouvement dont les composantes sont

$$p_x = \frac{h\nu}{V} \sin i = \frac{h\nu}{c} n \sin i, \quad p_y = 0 \quad \text{et} \quad p_z = \frac{h\nu}{c} n \cos i.$$

Les photons qui rencontrent chaque centimètre carré de P en une seconde se trouvent dans un cylindre (fig. 4) de longueur V de volume $V \cos i$. Si l'intensité

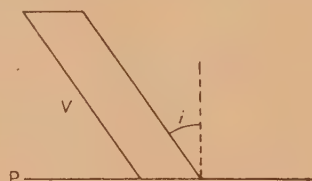


Fig. 4.

du faisceau correspond à N_1 photons par unité de volume, la quantité de mouvement reçue par P est

$$\pi_x = N_1 V \cos i \cdot \frac{h\nu}{V} \sin i,$$

$$\pi_z = N_1 V \cos i \cdot \frac{h\nu}{V} \cos i$$

par unité de surface et par seconde; π représente donc la *pression de radiation* correspondant au faisceau incident. Or $N_1 h\nu$ représente la densité d'énergie W_1 dans le faisceau. On retrouve donc les expressions classiques :

$$\pi_{\text{norm}} = W_1 \cos^2 i, \quad \pi_{\text{tg}} = W_1 \cos i \sin i.$$

b. Telles sont les valeurs de la pression de radiation si toute l'énergie est *absorbée* dans le second milieu. Dans le cas d'un métal de pouvoir réfléchissant \mathcal{R} , le faisceau réfléchi régulièrement aura une

⁽¹¹⁾ Ce point de vue vient d'être repris et développé par Risco : *J. de Physique*, 1946, 7, p. 178.

densité d'énergie $W_2 = \mathcal{R}W_1$; son effet s'ajoutera au précédent pour π_z et s'en retranchera pour π_x . Si $W = W_1 + W_2$, on aura

$$\pi_{\text{norm}} = W \cos^2 i \quad \text{et} \quad \pi_{\text{tg}} = (W_1 - W_2) \sin i \cos i.$$

c. S'il y a réfraction, dans le cas général, il faut compléter l'équation (8) par celle qui donne la composante normale de p . Comme les résonateurs sont « liés » au plan P, les forces superficielles (forces de Van der Waals, champ électrique produit par une couche double, etc.) exercent sur chaque particule une réaction correspondant à une composante ϖ_z de la quantité de mouvement, telle que

$$\frac{h\nu}{V} \cos i - \frac{h\nu'}{V'} \cos r' = p'_z - \varpi_z,$$

ou

$$\Delta\nu n \cos i - \nu' (n \cos i - n' \cos r') = \frac{c}{h} (p \sin \omega - \varpi_z). \quad (15)$$

Pour les rayons « réguliers »,

$$\Delta\nu = 0; \quad p \sin \omega = 0,$$

et l'on tire

$$\varpi_z = \frac{h\nu'}{c} (n \cos i - n' \cos r').$$

ϖ_z comprend ainsi deux termes, dont le premier relatif à l'onde incidente (comme plus haut), et le second à l'onde réfractée. La pression normale résultante est

$$\pi_n = W \cos^2 i - W'_2 \cos^2 r'.$$

D'ailleurs, les photons se conservent et, par suite,

$$N_1(1 - \mathcal{R})V_1 \cos i = N_2V_2 \cos r',$$

ce qui permet de calculer W'_2 et π dans tous les cas.

8. Conclusion. — En résumé, on peut donc donner aux lois de l'Optique géométrique l'expression suivante, dans un langage quantique : *les trajectoires des photons se réfléchissent et se réfractent à la surface de séparation de deux milieux, de façon telle que, ni l'effet Doppler, ni l'effet Compton, ne modifient la fréquence du rayonnement. En outre, le mouvement thermique des particules responsables du phénomène est nul dans le sens normal à la surface.* (Les ondes thermiques longitudinales auraient donc un nœud rigoureux sur la surface pour un pouvoir réflecteur unité.)

Il est intéressant de considérer les cas où la dernière circonstance n'est certainement pas remplie par la plupart des résonateurs : cas où le deuxième milieu possède une tension de vapeur appréciable; cas où l'un des milieux peut diffuser dans l'autre. On sait que le pouvoir réflecteur diminue et finit par s'annuler, à mesure que l'épaisseur de la couche de passage (tout en restant toujours très faible, sans dépasser par exemple la longueur d'onde) augmente. Dans ces cas, au moins une proportion notable des résonateurs possède une vitesse normale, et c'est sans doute précisément pour cette raison que le pouvoir réflecteur diminue.

Il y aurait sans doute intérêt à reprendre, dans des cas de ce genre, l'examen de la lumière réfléchie, afin de déterminer suivant quelles lois de pouvoir réflecteur varie avec la température (ou plutôt en fonction de la tension de vapeur), et aussi afin de rechercher une radiation diffusée incohérente et d'étudier la largeur du domaine de ses longueurs d'onde ⁽¹²⁾.

(12) F. WOLFERS, C. R. Acad. S., 1946, 222, p. 546.

LA STRUCTURE ET LES LIAISONS INTERMOLECULAIRES DES MOLECULES D'EAU OU DES GROUPEMENTS OH, CONTENUS DANS DIVERS CRISTAUX, DETERMINEES AU MOYEN DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES (0,9 A 2,3 μ), AVEC DES RADIATIONS POLARISEES OU NON POLARISEES. I.

Par JEANNINE LOUISFERT.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Après avoir rappelé brièvement l'état de la question et la technique expérimentale, nous donnons, entre 0,9 et 2,3 μ environ, les spectres d'absorption de 12 cristaux qui, pour la presque totalité, n'étaient pas déterminés jusqu'à présent avec des radiations polarisées. Comme l'on pouvait s'y attendre, les courbes de transmission varient avec l'orientation du plan de polarisation relativement aux axes cristallographiques. Il devient possible, d'après ces résultats, d'obtenir des renseignements sur la manière dont l'eau se trouve liée dans les cristaux et dont les groupements OH se placent dans la maille cristalline.

I. — HISTORIQUE.

Jusqu'à présent, on a très peu étudié les spectres d'absorption dans le proche infrarouge en lumière polarisée. En ce qui concerne les minéraux, à part des travaux déjà anciens [1], on ne note que les recherches de Yeou-Ta [11], Ellis et Bath [12] et Valasek [13], qui portent toutes des substances ne contenant ni eau ni groupements OH. Par contre, en lumière naturelle, les résultats sont assez nombreux et, parmi les plus récents, nous citerons ceux de Lyon et Kinsey [7], Passerini [9], Matossi et Bronder [10].

En lumière polarisée et dans des conditions de dispersion meilleures que celles que l'on avait utilisées jusqu'ici, nous avons mesuré, entre 0,9 et 2,3 μ , les spectres d'absorption de 12 minéraux contenant de l'eau ou des groupements OH qui, pour la presque totalité, n'étaient pas connus jusqu'à présent. Toutes ces substances ont été étudiées sous forme de lamelles très minces et convenablement orientées par rapport aux axes cristallographiques.

L'examen des spectres obtenus nous a amenée à confirmer les interprétations déjà données par d'autres auteurs, suivant lesquelles il existe différentes manières dont l'eau se trouve liée dans les cristaux et à déterminer, pour chaque échantillon, ce degré de liaison.

D'autre part, nous avons tenté d'attribuer les bandes observées à des vibrations déterminées et, poussant plus loin l'analyse, nous avons essayé de montrer comment ces spectres pouvaient s'utiliser pour placer et orienter les molécules d'eau ou les groupements OH contenus dans les cristaux.

Cet article représente un résumé de mon Diplôme d'Études supérieures (Paris, 1946) : « Étude au moyen des spectres d'absorption dans le proche infrarouge, en lumière naturelle ou polarisée, des

liaisons intermoléculaires présentées par les molécules d'eau ou les groupements OH contenus dans divers cristaux » dont un extrait a été publié aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 222, 1946, p. 1092-94, sous le titre « Application des spectres d'absorption dans le proche infrarouge (0,9 à 2,7 μ) en lumière naturelle ou polarisée; à l'étude de l'eau contenue dans divers cristaux. »

II. — MÉTHODE DE MESURE.

Cette étude dans le proche infrarouge s'est effectuée au moyen d'un spectromètre à prisme de flint dense, avec un spath utilisé comme polariseur, cet ensemble servant à déterminer

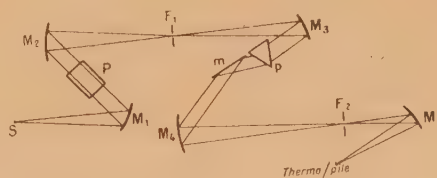


Fig. 1. — Schéma du spectromètre.

les transmissions point par point. Les résultats ont été contrôlés à l'aide d'un spectromètre enregistreur à réseau, mais sans dispositif de polarisation.

La figure 1 reproduit le schéma classique du spectromètre. M₁, M₂, M₃, M₄, M₅ miroirs concaves; m, miroir plan; F₁, F₂, fentes; S, source. La thermopile (thermo-relais de Moll) se reliait à un galvanomètre Zernicke Zc, dont on lisait les elongations à 5 m au moyen d'une lunette.

Toutes les parties du spectromètre sont fixes,

sauf la plate-forme qui porte le prisme p et le miroir plan m (système de Wadsworth) et qui, en tournant, fait défilé le spectre sur la fente F_2 .

Le polariseur P se place devant la fente F_1 dans le faisceau de rayons parallèles donné par $M_1 M_2$. Il est réglé de façon que sa petite diagonale soit verticale, ce qui correspond à un plan de polarisation horizontal. Ce Foucault polarise bien les radiations proche infrarouge (0,7 à 2,3 μ), ainsi qu'on l'a vérifié en plaçant après lui, dans le faisceau parallèle, un analyseur à l'extinction : le galvanomètre, relié à la thermopile, reste au zéro, mais il dévie si l'on introduit une lamelle de mica entre le polariseur et l'analyseur.

L'appareil s'étalonne dans le visible au moyen des raies d'émission du Hg et de la vapeur de sodium, dans l'infrarouge à l'aide des bandes d'absorption du benzène, du chloroforme et du trichloréthylène.

Le cristal à étudier, taillé en lame mince à faces parallèles, aussi bien polies que possible, est placé devant la fente F_1 sur un dispositif à glissière permettant de prendre successivement, sans modifier sa position par rapport au plan de polarisation : 1° l'intensité des radiations qu'il transmet; 2° l'élongation fournie par la source seule; 3° le zéro du galvanomètre. Ces cristaux ont été, en général, taillés perpendiculairement à l'axe optique ou à la bissectrice aiguë des axes optiques, suivant qu'ils étaient uniaxes ou biaxes.

Avec chacun d'eux, nous avons déterminé les courbes de transmission pour quatre orientations du plan de polarisation différant entre elles de 45° , bien déterminées par rapport aux axes cristallographiques.

En tenant compte des différentes causes d'erreur, on peut considérer que les longueurs d'onde se mesurent à 0,01 μ près. D'ailleurs, les bandes d'absorption se présentent comme assez larges et, dans tous les cas, pour les mieux définies, leurs positions ne se déterminent pas avec une précision supérieure à 0,01 ou 0,02 μ .

III. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous avons utilisé les appareils que nous venons de décrire pour tracer les courbes de transmission des 12 cristaux suivants :

Groupe de silicates.	{	Zéolites : Heulandite, Apophyllite,
		Mésotype, Analcime.
		Topaze.
		Muscovite.
		Béryl.
Groupe de sulfates.		Brucite.
	{	Gypse.
		$\text{SO}_4 \text{Cd} \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.
		$\text{SO}_4 \text{Zn} 7 \text{H}_2\text{O}$.
		$\text{SO}_4 \text{Cu} 5 \text{H}_2\text{O}$.

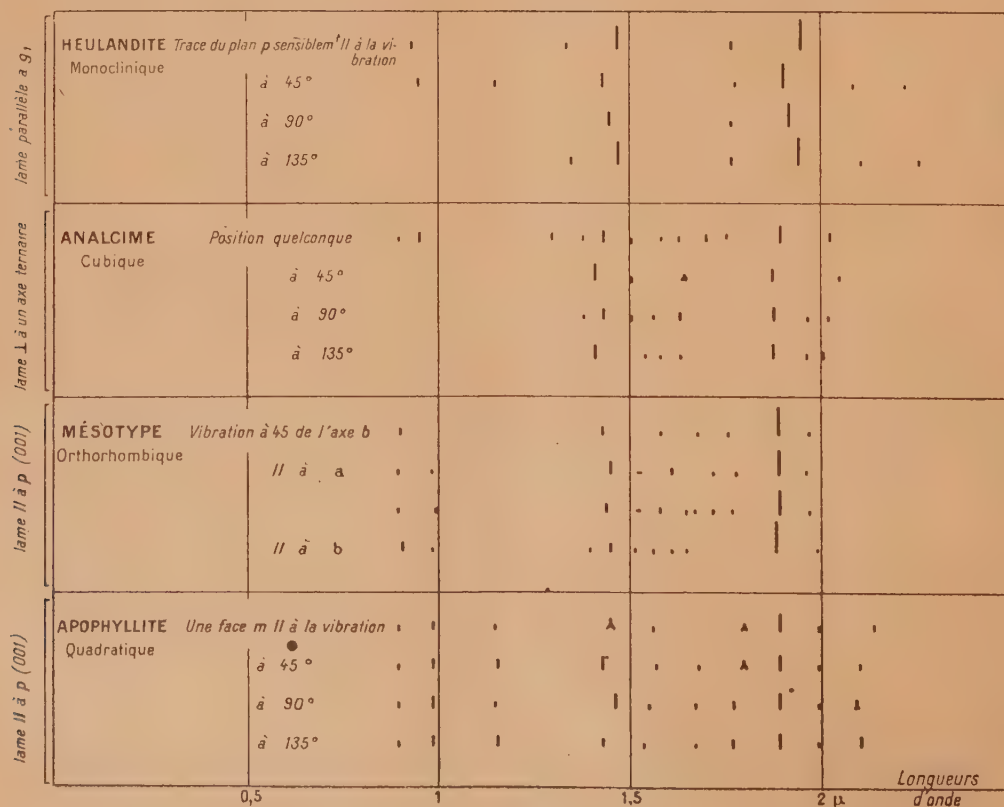


Fig. 2.

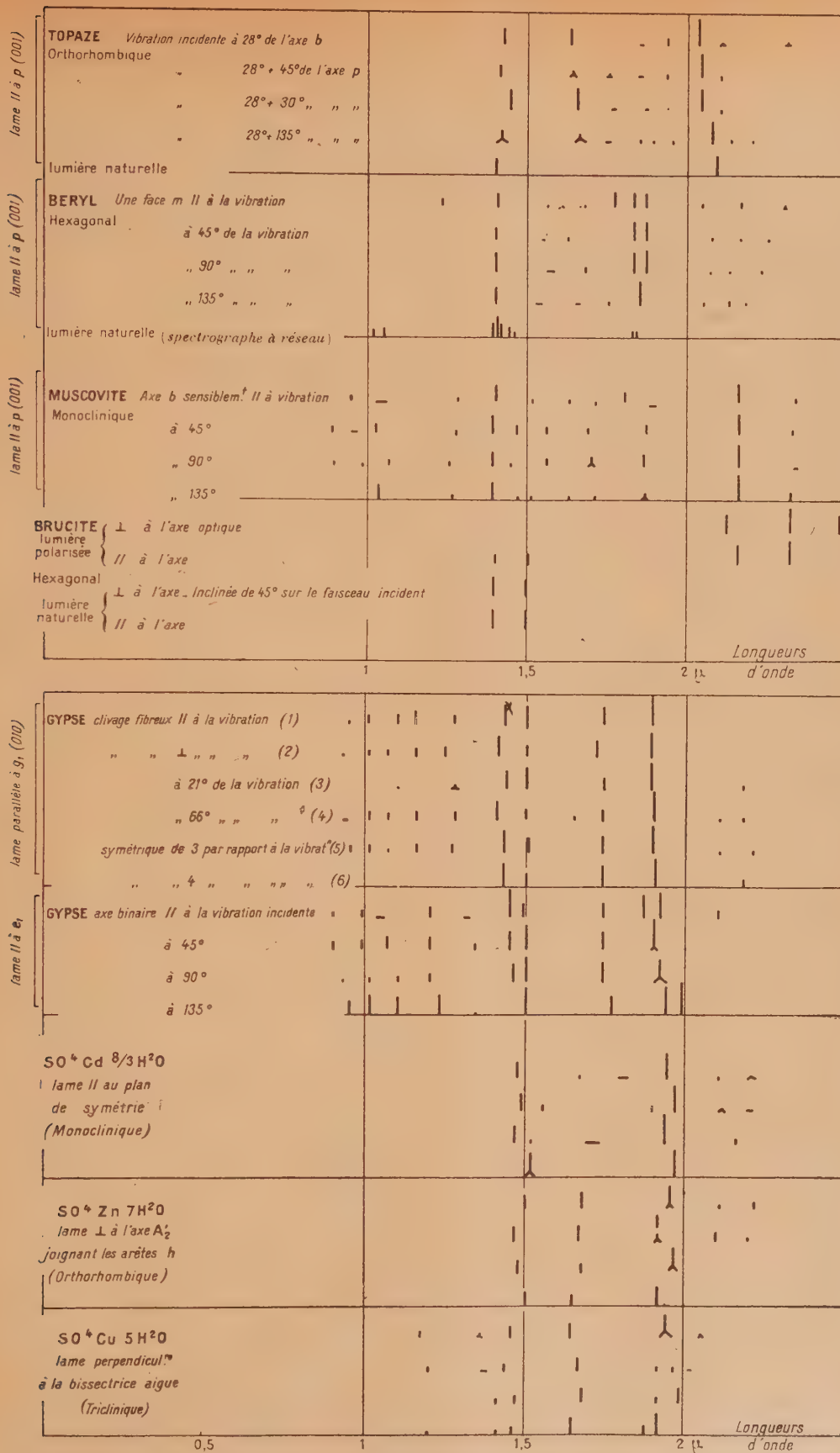


Fig. 2 (suite).

Tous les résultats sont groupés ici en un tableau (fig. 2), où chaque trait vertical correspond à une bande d'absorption (la hauteur du trait se présentant comme approximativement proportionnelle à l'intensité de la bande).

Dans l'ensemble, entre 0,9 et 2,3 μ , l'étude en lumière polarisée des spectres d'absorption de ces cristaux, taillés en lamelles minces (quelques dixièmes à 1 mm), convenablement orientées, fait apparaître, dans chaque cas, une dizaine de bandes, dont quelques-unes se présentent comme très fortes. Pour tous les spectres, nous observons une importante variation de l'intensité des bandes d'absorption avec la direction du plan de polarisation. Dans certains cas même, ces maxima peuvent disparaître entièrement. Par contre, les variations dans les positions des maxima se présentent généralement comme peu importantes et cependant comme très supérieures aux erreurs expérimentales.

Ces résultats nous apparaissent très nettement sur les courbes de transmission correspondant à l'étude de chaque cristal (fig. 3 à 16). Nous avons disposé sur la même planche les courbes relatives à chaque échantillon pour les quatre positions du plan de polarisation. Nous avons marqué les courbes de la façon suivante :

— position 1; ---- position 2;
 » 3; - - - - - » 4.

Nous donnons, dès maintenant, avec chaque planche de spectre, les longueurs d'onde des maxima avec leur attribution. Celle-ci se trouvera justifiée par la suite.

Zéolites. — HEULANDITE $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1) Monoclinique (fig. 3). — Nous avons taillé une lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë des axes optiques, soit parallèle à $g_1(010)$. En position 1 la trace du plan $p(001)$, section principale de la lame, était à une dizaine de degrés de la vibration incidente. Il se trouve, qu'en tournant la lame trois fois de 45° (position 4), la lumière incidente vibre à nouveau dans une direction, faisant quelques degrés avec cette section principale, mais symétriquement par rapport à la position 1.

Spectres 1 et 4.....	{	0,93	1,35	1,47	1,77	1,95	2,10	2,25
		$3\nu_1$	$2\nu_1 + \nu_R$	$2\nu_1$	$\nu_R + \nu_1 + \nu_2$	$\nu_1 + \nu_2$	$\nu_1 + \nu_{\text{sil}}$	$\nu_1 + \nu_{\text{sil}}$
Spectre 2.....	{	0,95	1,15	1,43	1,77	1,90	2,08	2,22
		$3\nu_3$	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_R$	$\nu_1 + \nu_3$	$\nu_R + \nu_1 + \nu_3$	$\nu_3 + \nu_2$	$\nu_3 + \nu_{\text{sil}}$	$\nu_3 + \nu_{\text{sil}}$
Spectre 3.....	{	-	-	1,45	1,78	1,92	-	-
				$\nu_1 + \nu_5$	$\nu_R + \nu_1 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$		

ANALCIME $\text{Na, Al, Si}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ (Cubique) (fig. 4). — Lame perpendiculaire à un axe ternaire $e = 0,13$ mm.

(1) Les formules des minéraux sont extraites du livre de Bragg : *Atomic Structure of Minerals*.

Les différentes orientations choisies pour le plan de polarisation ont amené des changements très intéressants dans les quatre spectres mesurés.

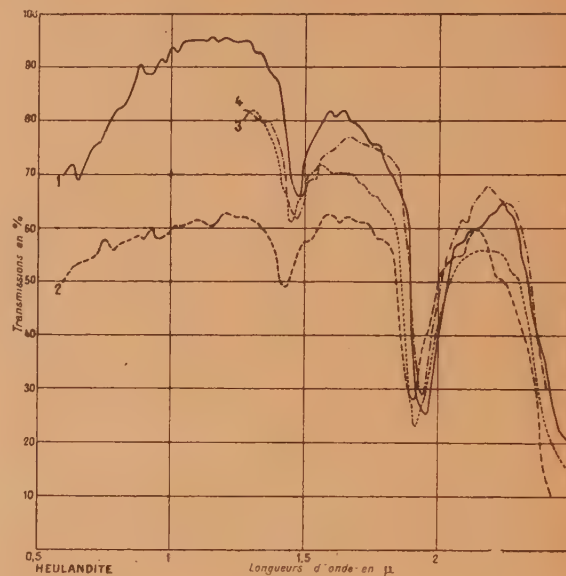


Fig. 3.

En effet, le pointage des principales bandes nous révèle une entière similitude des nombres d'onde qui leur correspondent pour les positions 1 et 4 (1,47-1,95 μ). Ces deux courbes sont aussi très semblables, quant à leur ordre de transmission. La courbe 2, au contraire, présente des maxima très déplacés vers les hautes fréquences, par rapport à 1 et 4. On les note, en effet, à 1,43-1,90 μ et la transmission, pour cette position, est descendue vers 50 pour 100. La courbe 3 occupe, à tous points de vue, une situation intermédiaire entre ces deux cas extrêmes (1,45-1,92 μ).

Toutefois, on remarque que la bande vers 0,95 μ ne subit pas des déplacements analogues aux deux autres : 0,93 μ entre 1 et 4 et 0,95 μ en 2.

Voici les longueurs d'onde mesurées (ϵ en μ) et leur attribution aux vibrations :

Cette lame étant très mince, on observe des spectres présentant une transmission de l'ordre de 80 pour 100, avec des bandes peu marquées. En 4 seulement, la transmission reste de l'ordre de 50 pour 100,

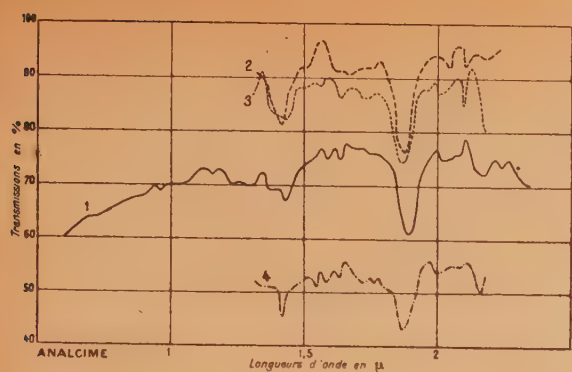


Fig. 4.

Position 1.....	1,38	1,43	1,50	1,63	1,75	1,89	-	2,03
» 2.....		1,41	1,50	1,64	1,75	1,87	-	2,04
» 3.....	1,38	1,43	1,50	1,63	1,73	1,87	1,96	2,01
» 4.....		1,41	-	-	1,75	1,87	1,96	2,00
	$2\nu_3$	$2\nu_1$	$\nu_1 + \nu_3$	$\left\{ \begin{matrix} \nu_1 + \nu_{sil} \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} \nu_1 + \nu_{sil} \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_3$	-
	$\nu_1 + \nu_3$						liés	

MÉSOTYPE (orthorhombique) (fig. 5). — lame

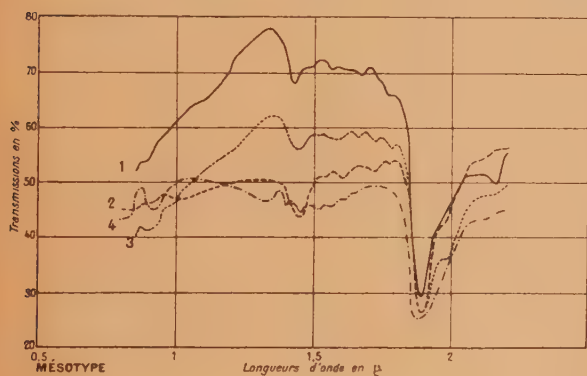


Fig. 5.

perpendiculaire à la bissectrice aiguë des axes optiques, soit parallèle à $p(001)$ $e = 0,41$ mm. En 2 et 4, la vibration se plaçait respectivement

0,90	-	1,43	1,51	1,58	-	1,68	-	1,77	1,89	1,97
0,90	0,99	1,45	1,52	1,61	-	-	1,72	1,78	1,89	1,96
0,90	0,99	1,44	1,51	1,58	-	1,65	1,72	1,77	1,89	1,97
0,90	0,99	1,45	1,51	1,56	1,61	1,65	-	-	1,88	1,99
$3 \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$3 \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$2 \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$2 \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	vibration de l'eau + vibration silicate					$\nu_2 + \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$	$\nu_2 + \left\{ \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_3 \end{matrix} \right\}$
libres	liés	libres	liés						libres	liés

à cause d'une impureté, très visible sur la lame, et qui, dans cette position, interceptait une partie du faisceau.

Si l'on explique ainsi les sauts brusques relatifs à la transmission, quand on passe d'une courbe à l'autre, seules les différentes orientations du plan de polarisation sont cause des aspects divers présentés par la bande vers $1,4 \mu$. On remarque, en effet, que le maximum, aigu à $1,41 \mu$ en 2 et 4, s'élargit jusqu'à se dédoubler en 1 et 3 à $1,38$ et $1,43 \mu$. La bande de $1,99 \mu$ ne subit pas les mêmes allures, elle garde la même longueur d'onde pour les quatre positions.

Voici les longueurs d'onde mesurées (en μ) et leur attribution aux vibrations :

parallèlement aux axes binaires a et b et, en 1 et 3, à 45° de ces axes.

Pour les quatre spectres, on pointe les maxima principaux à $0,90-1,44-1,89 \mu$; ceux-ci s'accompagnent de bandes plus faibles : $0,99-1,51-1,95 \mu$.

Comme permettent de le prévoir les positions choisies pour le plan de polarisation par rapport à la symétrie cristalline, les courbes 1 et 3 possèdent une allure générale assez semblable, tandis que 2 et 4 apparaissent très différentes. La courbe 4 se présente d'ailleurs d'une manière très particulière. En effet, la bande de $0,90 \mu$ possède une profondeur anormale, comparativement aux trois autres spectres, et surtout par rapport à la bande de $1,4 \mu$, qui est devenue très large, et qui semble jouer le rôle d'onde porteuse pour les petits maxima qui l'entourent. Le pointage et le calcul précis de leurs nombres d'onde permet, d'ailleurs, de conserver cette hypothèse.

Les maxima mesurés (en μ) et l'attribution aux vibrations se présentent comme suit :

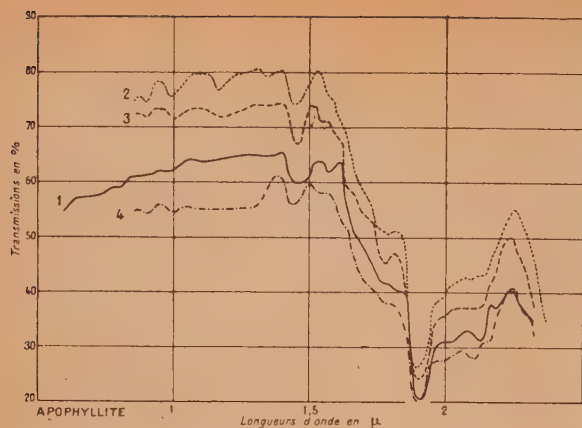


Fig. 6.

Apophyllite $\text{KF}, \text{Ca}_4, \text{Si}_8, \text{O}_{20}, 8\text{H}_2\text{O}$ (Quadra-

0,90	0,99	1,16	1,45	1,56	1,68	1,80	1,89	1,99	2,13
0,90	0,99	1,16	1,43	1,57	1,68	1,80	1,89	1,99	2,10
0,90	0,99	1,16	1,46	1,55	1,67	1,77	1,89	1,99	2,09
0,90	0,99	1,16	1,43	1,54	1,67	1,77	1,89	1,99	2,10
3A	3 $\begin{cases} \text{S} \\ \text{S}' \end{cases}$	-	2A	2 $\begin{cases} \text{S} \\ \text{S}' \end{cases}$	-	-	A + S ₁	$\begin{cases} \text{S} \\ \text{S}_1 + \text{S}_1 \end{cases}$	-

Topaze $(\text{AlF})_2\text{SiO}_4$. (Orthorhombique) (fig. 7). — Pour avoir des bandes assez marquées dans notre région, nous avons dû utiliser une lame de 4 mm d'épaisseur. Elle était taillée parallèlement à $p(001)$, soit normalement à la bissectrice aiguë des axes optiques.

En position 1, une face m se trouvait parallèle à la vibration. La formule écrite ci-dessus ne fait pas mention d'eau; cependant, l'atome de fluor peut se remplacer par un oxyhydrile, c'est pourquoi nous avons mesuré ici ces spectres. Conformément à sa constitution, différente de celle des zéolites, on pouvait s'attendre à ce que les bandes dominantes n'aient plus la même longueur d'onde. On les pointe vers 1,4-1,65-2,05 μ .

La variation du plan de polarisation amène, dans cette étude, des résultats intéressants. C'est ainsi que les spectres se classent deux par deux d'après leur allure générale : 1 et 3, 2 et 4. Les deux premiers présentent des bandes très profondes, tandis que les deux autres sont aplatis. Pour ces derniers, les courbes ne possèdent que de faibles pentes, ce qui permet de mettre en évidence des maxima

tiques) (fig. 6). — lame perpendiculaire à l'axe optique, soit parallèle à $p(001)$ $e = 0,44$ mm. En position 1, la vibration incidente se plaçait parallèlement à l'axe a . La symétrie du cristal étant d'ordre 4, on peut prévoir des spectres de caractère très semblable pour les quatre positions choisies pour le plan de polarisation. C'est un fait que l'on constate en examinant nos résultats. Ils diffèrent des spectres obtenus pour les autres zéolites. En effet, ils présentent des maxima beaucoup plus nombreux, et la partie des courbes située entre 1,5 et 1,9 μ paraît influencée par des bandes beaucoup plus intenses que pour les trois autres zéolites. On observe, en effet, une décroissance dans la transmission dans cette région, au lieu d'une croissance ou bien d'une transmission constante, et, d'autre part, il semble que les interprétations doivent être différentes. Voici les longueurs d'onde observées (en μ) et leur attribution aux vibrations :

secondaires, invisibles pour les deux premiers. A noter aussi la variation en longueur d'onde de

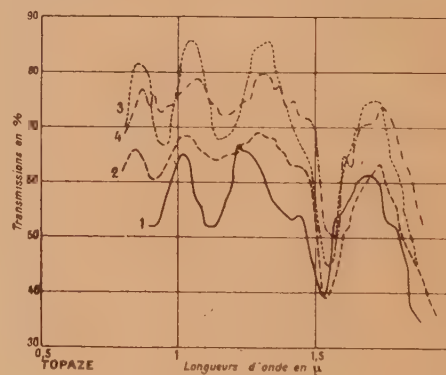


Fig. 7.

tous les maxima, les principaux se pointant de 1,40 à 1,44 μ , 1,63 à 1,66 μ , 2,01 à 2,07 μ .

Voici d'ailleurs l'ensemble des bandes d'absorption (en μ) avec leur attribution :

1,42	1,63	1,76	1,86	1,93	2,04	2,10
1,41	1,64	1,75	1,85	1,93	2,01	2,12
1,44	1,65	1,77	1,87	1,94	2,04	2,10
1,40-1,43	1,66	1,75	1,85	1,95	2,07	2,13
2 ν_{OH}	$\nu_{\text{OH}} + 3\text{D}$	$\nu_{\text{R}} + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_3 + 2\text{D}_2$	$\nu_2 + \nu_3$ liés	$\nu_{\text{OH}} + 2\text{E}$	$\nu_3 + 2\text{E}$ liés

Muscovite. $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. (Monoclinique) (fig. 8). — Lamé clivée perpendiculairement

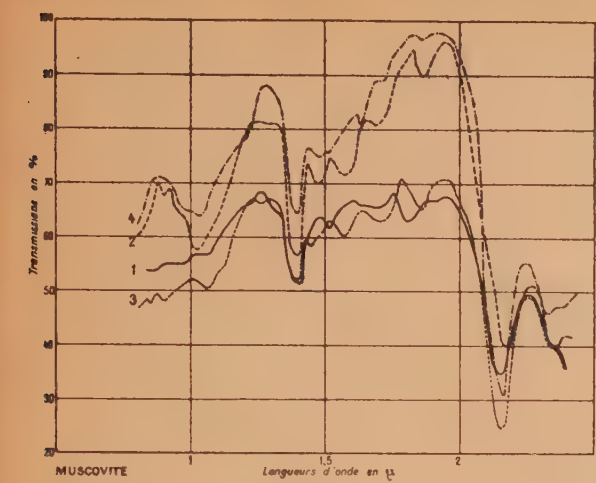


Fig. 8.

à la bissectrice aiguë des axes optiques, soit parallèlement à $p(001)$ $e = 0,06$ mm.

Les quatre courbes sont surtout également marquées par deux bandes fixes de longueur d'onde 1,4 et 2,16 μ . Par contre, la variation du plan de polarisation amène ici des changements très impor-

—	0,95	1,05	1,40	1,51	1,63	1,71	1,80	1,89	2,16	2,34
0,90	0,97	1,03	1,39	1,47	1,56	1,69	—	1,87	2,16	2,33
0,90	0,99	1,07	1,39	1,45	1,56	1,70	—	1,86	2,16	2,33
—	0,98	1,04	1,39	1,47	1,63	1,71	—	1,86	2,16	2,32
—	3 { ν_{OH} ν_3	—	2 ν_{OH}	$\nu_1 + \nu_3$	—	{ $\nu_{OH} + D_1 + A$ ν_3	$\nu_{OH} + D_2 + D_1$	—	$\nu_{OH} + D_2$	{ $\nu_{OH} + B$ ν_3

Béryl. $Gl_3Al_2Si_6O_{18}$. (Hexagonal) (fig. 9). —

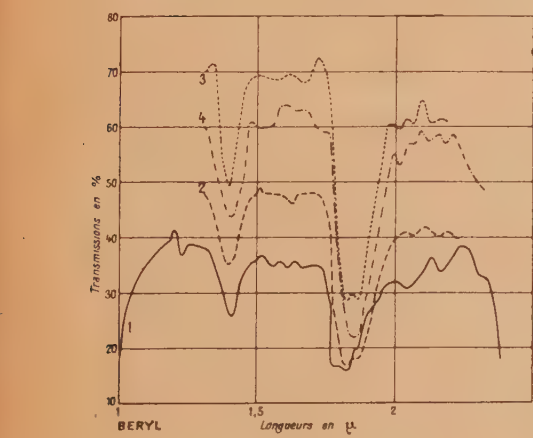


Fig. 9.

Lamé d'aiguë-marine, perpendiculaire à l'axe optique,

tants dans les intensités des autres maxima et modifie même leur nombre.

En position 1 la vibration incidente était à 12° de l'axe b , donc près de la direction perpendiculaire au plan de symétrie. Il semble normal que l'on arrive en 1 à des résultats très différents de ceux qui correspondent à la position 3, où la vibration se trouve près du plan de symétrie. On voit, en effet, qu'en 1 le maximum vers 1,45 μ disparaît, ou émigre à 1,51 μ et qu'il apparaît une bande profonde à 1,80 μ .

L'allure générale des spectres les classent deux à deux : 1 et 3, 2 et 4, quant à la transmission; 1 et 4, 2 et 3, quant à la place des maxima et à leur intensité, comme on pouvait le prévoir d'après l'orientation 1.

Très curieuse apparaît la bande vers 1,05 μ . En effet, très aplatie en 1 et 3, en 2 et 4 elle présente une profondeur anormale par rapport à celle des maxima vers 1,4 μ et encore plus anormale par rapport à la série des bandes secondaires qui s'étagent de 1,5 à 2 μ . Elle se conduit donc, quant à son intensité, d'une façon imprévue par les règles qui semblent guider l'ensemble de ces spectres (ils présentent des bandes profondes en 2 et 3, aplaties en 1 et 4).

Voici la position des maxima et leur attribution aux vibrations :

—	0,95	1,05	1,40	1,51	1,63	1,71	1,80	1,89	2,16	2,34
0,90	0,97	1,03	1,39	1,47	1,56	1,69	—	1,87	2,16	2,33
0,90	0,99	1,07	1,39	1,45	1,56	1,70	—	1,86	2,16	2,33
—	0,98	1,04	1,39	1,47	1,63	1,71	—	1,86	2,16	2,32
—	3 { ν_{OH} ν_3	—	2 ν_{OH}	$\nu_1 + \nu_3$	—	{ $\nu_{OH} + D_1 + A$ ν_3	$\nu_{OH} + D_2 + D_1$	—	$\nu_{OH} + D_2$	{ $\nu_{OH} + B$ ν_3

donc parallèle à $p(001)$. 4,75 mm d'épaisseur ont été nécessaires pour faire apparaître des bandes. Bien que ce corps, d'après sa formule chimique, ne contienne pas d'eau, les travaux précédents de

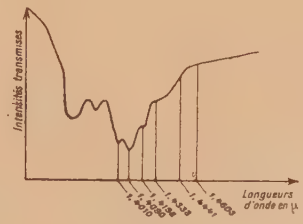


Fig. 9 bis.

Matossi et Bronder [10], d'une part, et de Lyon et Kinsey [7], d'autre part, nous ont conduite à en mesurer les spectres dans cette étude des liaisons hydrogènes.

En 1, une face m était parallèle à la vibration

incidente. Nous remarquerons que les maxima principaux à $1,4$ et $1,87 \mu$ ne varient pas en longueur d'onde avec le plan de polarisation. La rotation de ce dernier provoque cependant plusieurs particularités : une différence de transmission, variant de 40 pour 100 pour la position 1 à 60 et 70 pour 100 pour 3 et 4, et surtout la disparition totale, en 2 et 3, de la bande de $1,77 \mu$, très marquée en 4, ainsi que l'apparition en 4, d'une bande

unique au lieu du maximum double vers $1,87 \mu$.

Nous avons, en outre, obtenu, avec un spectromètre, à réseau plus dispersif, pour la bande de $1,4 \mu$, une structure fine que nous reproduisons dans la figure 9 bis. Ce résultat très intéressant nous suggère un rapprochement avec ce que donnerait un corps à l'état gazeux.

Voici les positions des maxima (en μ) et leur attribution aux vibrations :

1,41	1,56	1,68	1,77	1,83	1,87	2,04	2,16	2,30
1,40	1,57	1,63	-	1,83	1,87	2,07	2,16	2,30
1,40	1,57	1,68	-	1,83	1,87	-	-	,
1,40	1,54	1,66	1,75	-	1,86	-	-	-
$2\nu_1$	$\nu_3 + 3D?$	$\nu + 2D'$	$\nu_3 + D' + B'$	$\nu_3 + D + C$	$\nu_3 + \nu_2$	$\begin{cases} \nu_3 \\ \nu_1 + D' \end{cases}$	$\begin{cases} \nu_3 + D \\ \nu_1 + D \end{cases}$	$\begin{cases} \nu_3 + C \\ \nu_1 + C \end{cases}$

Brucite. $Mg(OH)_2$. (Hexagonale) (fig. 10). — Nous présentons ici les courbes d'absorption de trois lames de brucite, l'une perpendiculaire à l'axe optique de 0,37 mm d'épaisseur, les deux autres parallèles à cet axe, ayant respectivement 0,55 et 0,20 mm.

Conformément aux résultats déjà acquis par Yéou-Ta dans la région de $1,4 \mu$, on trouve, pour la lame parallèle à l'axe et suffisamment épaisse, une bande d'absorption qui disparaît totalement pour les lames taillées perpendiculairement à l'axe.

Au delà de 2μ , les lames perpendiculaires possèdent trois bandes à $2,14$ - $2,32$ - $2,46 \mu$, comme l'avait déjà noté Plyler [14], tandis que les lames parallèles ne donnent naissance qu'à deux maxima $2,16 \mu$ et $2,32 \mu$. Le tableau suivant contient, avec ces maxima (en μ), l'attribution que nous leur avons donnée.

Lames perpendiculaires à l'axe.....	-	2,14	2,32	2,46
» parallèles.....	1,3982	2,16	2,32	-
	$2\nu_{OH}$	$\nu_{OH} + 2\nu_C$	$\nu_{OH} + 2\nu_R$	$\nu_{OH} + \nu_R$

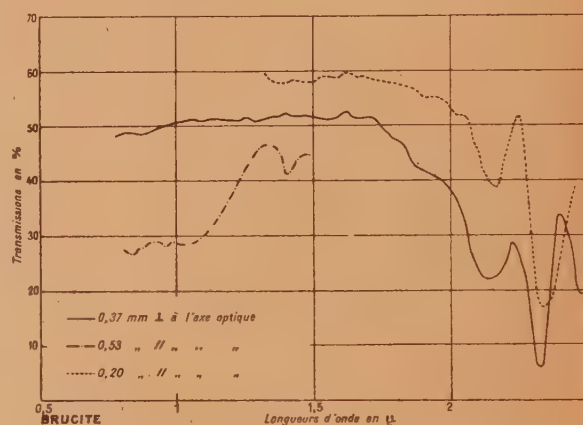


Fig. 10.

Manuscrit reçu le 15 novembre 1946.

(Pour la bibliographie, voir les références dans la deuxième partie.)

EFFICACITÉ DES COMPTEURS A RAYONS γ

Par M^{me} N. MARTY.

Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

Sommaire. — Après un rappel de différents travaux relatifs à l'efficacité des compteurs à rayons γ , on détermine l'épaisseur optima des compteurs pour les différentes valeurs de l'énergie des γ . On indique une méthode de calcul des rendements des compteurs tenant compte des différents effets (photo-électrique, Compton, matérialisation). On donne les résultats numériques pour des γ de 0,2 à 5 MeV et des compteurs de cuivre et d'aluminium. On a effectué une vérification expérimentale de ces résultats avec une source de Ra en équilibre avec ses dérivés et un compteur de cuivre. Les résultats théoriques et expérimentaux concordent à 10 pour 100 près.

Introduction. — La connaissance de l'efficacité ou rendement d'un compteur à rayons γ présente un grand intérêt; elle permet, par exemple, de déterminer le nombre de quanta d'une énergie donnée émis dans une désintégration donnée, elle intervient aussi constamment dans la méthode de mesures en coïncidences (coïncidences $\beta\gamma$ et $\gamma\gamma$).

Plusieurs travaux ont été faits à ce sujet; le premier, en 1936, Von Droste [1] signala que l'efficacité d'un compteur à rayons γ dépendait de l'énergie des γ utilisés, il détermina expérimentalement le rendement d'un compteur en laiton de 1 mm d'épaisseur de paroi pour les rayons γ de ThC'' de 2,7 MeV et ceux de ThB de 0,24 MeV, et calcula l'aspect de la courbe efficacité-énergie des γ à l'aide de considérations théoriques. Yukawa et Sakata [2], se plaçant à un point de vue uniquement théorique, calculèrent les efficacités relatives de compteurs de plomb et d'aluminium pour des énergies allant de 0,2 à 10 MeV. Norling [3], après avoir précisé les formules théoriques générales donnant le rendement d'un compteur à rayons γ dans le cas où la source est à faible distance du compteur, formules trop compliquées pour être calculées, détermina expérimentalement l'efficacité de compteurs d'aluminium, cuivre et plomb pour des γ de différentes énergies.

Nous avons repris le problème en utilisant une méthode déjà indiquée [4] et nous avons calculé l'efficacité de compteurs d'aluminium et de cuivre pour des énergies de 0,2 à 5 MeV, chacun d'eux ayant l'épaisseur de paroi optima pour l'énergie considérée. Nous avons fait une vérification expérimentale de l'ordre de grandeur des résultats obtenus.

Définition de l'efficacité d'un compteur à rayons γ . — Soit une source située à l'infini, envoyant sur l'ensemble du compteur un faisceau de rayons γ parallèles et normaux à l'axe du compteur, nous appellerons efficacité du compteur pour

une énergie donnée des γ incidents, le rapport du nombre de décharges au compteur au nombre de quanta tombant sur la surface effective S du compteur : pour un compteur cylindrique de diamètre extérieur D et de longueur h (la distance séparant les bouchons du compteur) $S = hD$ (fig. 1).

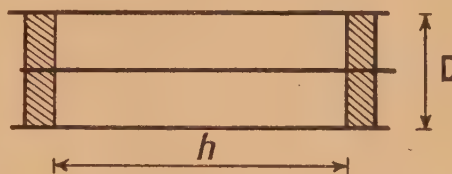


Fig. 1.

Le rendement est fonction de l'énergie des γ incidents et de la matière du compteur, il peut être considéré comme indépendant du rapport $\frac{h}{D}$.

Mécanisme de la décharge. — Un rayon γ , absorbé dans la paroi du compteur, donne en proportion variant suivant son énergie, des photo-électrons, des électrons Compton ou des électrons de matérialisation. Si le parcours effectif de ces électrons est supérieur à la distance qui sépare leur lieu de formation de l'intérieur du compteur, ils peuvent pénétrer dans l'atmosphère gazeuse du compteur et produisent une décharge. Dans tout ce travail, nous utiliserons la relation liant le parcours à l'énergie des électrons, relation relativement bien connue, surtout pour le parcours dans l'aluminium à la suite des travaux de Varder [5], Madgwick [6] et Eddy [7], en extrapolant jusqu'à 5 MeV la courbe de Madgwick. Cette notion de parcours n'est vraie qu'en moyenne pour un grand nombre d'électrons. Par raison de symétrie, nous considérerons qu'un électron

émis dans une direction a son parcours dans cette direction.

Épaisseur des parois du compteur. — L'épaisseur optima d'un compteur pour des rayons γ d'énergie déterminée est égale au parcours dans le métal formant la paroi du compteur des électrons les plus énergiques. Avec une telle épaisseur de paroi, seuls interviennent les électrons issus du compteur et l'on peut alors les évaluer.

TABLEAU I.

	Énergie des γ incidents (MeV).					
	0,2.	0,5.	1.	2.	3,5.	5.
Épaisseur optima (en cm) :						
de Al...	0,016	0,064	0,19	0,3	0,6	0,88
Cu...	0,0048	0,0195	0,036	0,09	0,18	0,27

Nous calculerons l'efficacité de compteurs de cuivre et d'aluminium pour des rayons γ incidents de 0,2, 0,5, 1, 2, 3,5, 5 MeV, les épaisseurs correspondantes des parois étant données dans le Tableau I. Les calculs ne sont valables que si le compteur a au moins l'épaisseur indiquée, toute épaisseur supplémentaire correspond à une absorption du faisceau des γ incidents, ce qui diminue légèrement l'efficacité du compteur : par exemple, si l'on utilise un compteur de Cu de 1,2 mm d'épaisseur correspondant à des γ de 2,5 MeV pour des γ d'une énergie plus faible, les efficacités calculées ci-dessous sont diminuées de 14 pour 100 pour 0,5 MeV; 8 pour 100 pour 1 MeV et 2 pour 100 pour 2 MeV.

Étude des différents effets. — 1. *Effet photo-électrique.* — Les coefficients d'absorption photo-électrique μ_p sont donnés en fonction de l'énergie $h\nu$ des γ incidents par les courbes de Hulme et Sauter.

L'énergie des électrons émis est $h\nu - E_k \sim h\nu$, E_k étant l'énergie du niveau K du métal constituant le compteur.

L'intensité $I(\theta)$ des électrons émis dans la direction faisant l'angle θ avec la direction du faisceau incident est

$$I(\theta) = \frac{\sin^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^4} \quad [8].$$

Les électrons étant tous émis vers l'avant, on ne considérera que la moitié antérieure du compteur et, par symétrie, on effectuera tous les calculs pour un seul quadrant.

Étant donnée la forme cylindrique du compteur,

le parcours des électrons dépend de la direction de projection et de l'endroit où est absorbé le quantum : la paroi du compteur sera divisée en un certain nombre de couches concentriques et en neuf secteurs, l'élément ij correspondra au secteur i et à la couche j (fig. 2).

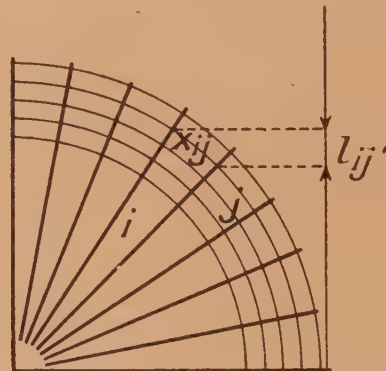


Fig. 2.

Soit m le nombre de quanta tombant sur la surface effective hD du compteur, par centimètre carré, il en arrive $m' = \frac{m}{hD}$, après la traversée d'une épaisseur x de matière $m'(1 - e^{-\mu_p x})$ quanta sont absorbés, chaque quantum arrache un électron d'énergie $h\nu$, de ces $m'(1 - e^{-\mu_p x})$ électrons formés

$$k_p m' (1 - e^{-\mu_p x}) \sim k_p m' \mu_p x$$

pénètrent à l'intérieur du compteur; k dépend du lieu de formation de l'électron et de sa direction d'émission.

Calcul de k . — On fera le calcul de k pour le point milieu de chaque élément ij en se plaçant dans un plan axial et dans un plan radial perpendiculaire à l'axe du cylindre et l'on prendra la moyenne de ces valeurs. Considérons l'élément ij , d'après la relation parcours-énergie, peuvent pénétrer dans le compteur les électrons émis entre les directions formant les angles θ_1 et θ_2 avec la direction du faisceau incident, on calculera l'absorption de ces électrons en utilisant les courbes de Madgwick et Eddy [6], [7] donnant le nombre d'électrons transmis après traversée d'une épaisseur donnée de matière; la loi de distribution angulaire des photoélectrons donne le pourcentage des électrons émis entre les directions θ_1 et θ_2 et permet ainsi de déduire k_{ij} .

Le nombre de quanta tombant sur l'élément ij est $hl_{ij}m'$, d'après les mesures de Jorgensen [9], on peut considérer que, pour des compteurs suffisamment étroits, toute la longueur h intervient. Dans cet élément, $hl_{ij}m' \mu_p x_{ij}$ électrons sont formés et $hl_{ij}m' \mu_p x_{ij} k_{ij}$ électrons pénètrent dans le compteur;

pour l'ensemble des deux quadrants on a

$$n_p = 2 h m' \mu_p \sum_i \sum_j l_{ij} k_{ij} x_{ij} = 2 \frac{m}{D} \mu_p \sum_i \sum_j l_{ij} k_{ij} x_{ij}$$

électrons qui pénètrent dans le compteur et déterminent une décharge.

Si la paroi du compteur est peu épaisse, l_i peut être considéré comme constant pour toutes les valeurs de j : on a alors

$$n_p = \frac{2m}{D} \mu_p \sum_i l_i \sum_j k_{ij} x_{ij}.$$

2. Effet Compton. — Le coefficient d'absorption μ_c est calculé d'après la formule de Klein et Nishina [10], l'énergie des électrons projetés sous un angle θ est

$$W = \frac{2\alpha h\nu}{1 + 2\alpha + (1 + \alpha)^2 \tan^2 \theta} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{h\nu}{mc^2}.$$

La distribution angulaire des électrons est donnée par la formule de Klein et Nishina et les courbes de Kahan et Skobelzyn [10], [11].

D'après un raisonnement semblable à celui effectué à propos des photoélectrons, le nombre d'électrons Compton qui pénètrent à l'intérieur du compteur est

$$n_c = 2 \frac{m}{D} \mu_c \sum_{ij} k_{ij} l_{ij} x_{ij}.$$

Seul diffère le calcul de k_{ij} .

A chaque direction de projection des électrons correspond une valeur de l'énergie donc du parcours de ces électrons. On déterminera par approximations successives la valeur maxima de l'angle θ telle que l'électron émis dans cette direction puisse pénétrer à l'intérieur du compteur, ceci en se plaçant comme précédemment successivement dans un plan radial et dans un plan diamétral et en considérant les électrons émis de part et d'autre de la direction des γ incidents : leur parcours, en effet, diffère en raison de la courbure de la paroi du compteur. L'absorption des électrons sera calculée comme dans le cas précédent.

3. Effet de matérialisation. — Cet effet n'existe que pour des quanta d'énergie supérieure à 1 MeV.

Le coefficient d'absorption μ_m est calculé d'après les courbes de Bethe et Heitler [12]. D'après Heitler (*Quantum theory of Radiation*) pour des γ d'énergie inférieure à 10 MeV, les électrons positifs et négatifs sont émis avec la même énergie $W = \frac{h\nu - 2m_0c^2}{2}$

dans un cône d'angle $\theta = \frac{mc^2}{h\nu}$. Excepté le cas des rayons γ de 2 MeV où l'effet de matérialisation est très faible, tous les électrons sont émis dans un angle inférieur à 10° ; on considérera qu'ils sont projetés dans la direction des rayons γ incidents.

Pour chaque secteur, les électrons qui ont tous la même énergie peuvent pénétrer dans le compteur s'ils sont formés à une distance de l'intérieur du compteur inférieure à l'épaisseur correspondant à leur parcours x_{rj} dans un plan radial, x_{aj} dans un plan axial, d'où

$$n_m = 2 \times 2 \frac{m}{D} \mu_m \sum_j l_j k_j \frac{x_a + x_{rj}}{2}.$$

Le facteur 2 tient compte du fait qu'il y a deux électrons projetés par quantum; k_j dépend de l'absorption des électrons formés.

Résultats. — On a calculé l'efficacité de compteurs de 1,7 cm de diamètre intérieur, les épaisseurs des parois sont données par le Tableau I.

La précision des données théoriques utilisées (distribution angulaire des électrons en particulier) et surtout de la relation parcours-énergie et de l'absorption des électrons ne permet pas d'obtenir des résultats à plus de 10 pour 100 près, les résultats pouvant être considérés comme plus précis dans le cas des compteurs d'aluminium et des énergies plus faibles (jusqu'à 3 MeV environ).

TABLEAU II.

Énergie des γ (MeV).	$n_p \cdot 10^2$.	$n_c \cdot 10^2$.	$n_m \cdot 10^2$.	$e \cdot 10^2$.
<i>Compteurs d'Al.</i>				
0,2.....	0,009	0,046	—	0,055
0,5.....	0,002	0,45	—	0,45
1.....	—	0,77	—	0,77
2.....	—	1,28	0,02	1,3
3,5.....	—	1,8	0,12	1,92
5.....	—	2,25	1,3	2,55
<i>Compteurs de Cu.</i>				
0,2.....	0,15	0,04	—	0,19
0,5.....	0,03	0,29	—	0,32
1.....	—	0,69	—	0,69
2.....	—	1,26	0,03	1,29
3,5.....	—	2,07	0,3	2,37
5.....	—	2,6	0,7	3,3

Remarque. — Les résultats obtenus pour un compteur de 1,7 cm de diamètre intérieur peuvent être considérés comme valables pour des diamètres sensiblement différents. Nous avons effectué des calculs analogues pour des compteurs d'aluminium de 2,2 cm et de 1,2 cm de diamètre intérieur, et des γ incidents de 1 MeV; les résultats obtenus diffèrent de moins de 5 pour 100 de celui donné dans le Tableau II pour cette énergie.

Vérification expérimentale. — La vérification précise de ces calculs nécessiterait la connaissance de corps émetteurs d'un seul rayonnement γ d'énergie et d'intensité bien déterminées, ces énergies s'étageant de quelques centaines de mille à quelques millions d'électronvolts. Nous avons fait une vérification de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour les efficacités d'après une méthode utilisée par Savel [13] dans le cas d'une chambre d'ionisation, en nous servant d'une source de 2,21 mg de Ra en équilibre avec ses dérivés; d'après Ellis [14] et Skobel'tzyn, les énergies et les intensités en quantités par désintégration pour les raies principales sont :

RaB :

Énergie (keV)...	240,6	293,7	349,9	-
Intensités.....	0,115	0,258	0,450	-

RaC :

Énergie (keV)...	{ 607	766	933	1120
	{ 1238	1379	1761	2193
Intensités.....	{ 0,658	0,065	0,067	0,206
	{ 0,063	0,064	0,258	0,074

La source était placée à 77 cm d'un compteur en cuivre d'épaisseur 1,2 mm et de hauteur 4,3 cm, on interposait des écrans de plomb entre la source et le compteur et l'on déterminait le nombre d'impulsions au compteur par minute. D'autre part, on calculait, en utilisant les valeurs d'efficacité données par le Tableau II corrigées si l'épaisseur du compteur était supérieure à l'épaisseur utilisée dans le calcul, le nombre d'électrons, donc de décharges au compteur

pour l'ensemble des raies et les épaisseurs d'écran utilisées.

Résultats.

Écrans Pb (en cm)...	{ 7	6,5	6	5,5	5
	{ 4,5	3,9	3,3	2,7	2,1
Valeurs mesurées....	{ 71	95	117	159	199
	{ 271	370	498	719	1040
» calculées....	{ 64	84	113	145	192
	{ 264	363	510	728	1100

Les valeurs calculées concordent à 10 pour 100 avec les résultats expérimentaux. Ceci ne peut que confirmer les valeurs des efficacités calculées pour des énergies de l'ordre de 1 à 2 MeV; en effet, les raies γ d'énergies plus faibles interviennent peu du fait de leur absorption plus grande dans les écrans de plomb et de l'efficacité plus faible du compteur pour ces énergies.

Conclusion. — L'accord est satisfaisant entre les résultats expérimentaux et théoriques. On ne peut compter obtenir des valeurs théoriques beaucoup plus précises pour les efficacités des compteurs à rayons γ en raison du grand nombre de phénomènes assez mal déterminés qui interviennent et surtout de la difficulté que l'on a à préciser les notions de parcours et d'absorption des électrons dans la matière.

Je tiens à remercier le Professeur Joliot pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail et les conseils qu'il m'a donnés à ce sujet.

Manuscrit reçu le 10 février 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] VAN DROSTE, *Z. f. Physik*, 1936, **100**, p. 529 et **104**, p. 474.
- [2] YUKAWA et SAKATA, *Sc. P. I. of Phys. and Chem. Res.*, 1937, **31**, p. 187.
- [3] NORLING, *Archiv. för mat. Astronomisk Fysik*, Bd. **27** A, n° 27.
- [4] N. MARTY, *J. Physique et Rad.*, 1944, 7^e série, **5**, p. 276.
- [5] VARDER, *Phil. Mag.*, 1915, **29**, p. 725.
- [6] MADGWICK, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1927, **23**, p. 970.
- [7] EDDY, *Ibid.*, 1929, **25**, p. 50.
- [8] SAUTER, *Ann. der Physik*, 1931, **11**, p. 477.
- [9] JORGENSEN, *Rev. scient. Instr.*, 1939, **10**, p. 34.
- [10] KAHAN, *J. Physique et Rad.*, 1939, **10**, p. 430.
- [11] SKOBELTZYN, *Z. Physik*, 1930, **65**, p. 784.
- [12] BETHE et HEITLER, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146**, p. 109.
- [13] SABEL, *Cah. Phys.*, 1944, n° **19**, p. 39.
- [14] ELLIS, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **143**, p. 350.

PAUL LANGEVIN

GRAND-CROIX DE LA LÉGION D'HONNEUR,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR HONORAIRE AU COLLÈGE DE FRANCE,
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
DE LA VILLE DE PARIS

Le 19 décembre 1946 s'éteignait le Professeur Paul Langevin, avec lui la Science perdait une de ses lumières les plus vives et l'humanité, une de ses plus hautes valeurs morales.

Pendant de longues années Paul Langevin assura la Direction scientifique du Journal de Physique avec toute l'autorité que lui donnait une connaissance exceptionnellement approfondie des phénomènes physiques et de leurs théories, ainsi qu'une sûreté de jugement tout à fait rare.

Il est impossible de rapporter en quelques lignes l'apport scientifique de tout premier ordre de ce grand génie scientifique, et l'on ne peut ici que rappeler ce qui caractérise la nature de son œuvre. Celle-ci s'impose à l'attention par son étendue qui fait qu'aucun chapitre de la Physique ne lui est resté étranger et par sa profondeur d'analyse qui porte sur les notions les plus fondamentales : la notion de temps, les bases de la mécanique, la nature des grandeurs physiques.

Issu d'une famille très modeste Paul Langevin fit ses premières études scientifiques à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris où il subissait l'influence très forte de Pierre Curie; ces études furent déterminantes pour sa vocation scientifique. Il devint ensuite élève à l'École Normale supérieure où il se lia de vive amitié avec Jean Perrin, autre grande figure scientifique.

Un séjour d'un an au laboratoire de J.-J. Thomson à Cambridge plaçait Paul Langevin au cœur des recherches sur les propriétés des ions dans les gaz; et cette question qui fut l'objet de ses premiers travaux scientifiques devait à nouveau être le sujet des recherches

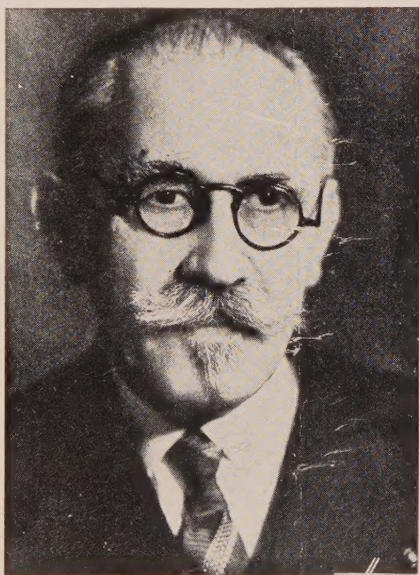
de ses dernières années. Une série de mémoires de tout premier ordre, soit expérimentaux, soit théoriques sont relatifs aux propriétés des ions, de leur diffusion et recombinaison, ils éclaircissent d'un jour nouveau le mécanisme du passage du courant dans les gaz. La découverte des gros ions de l'atmosphère, l'étude de leur formation constituent un des résultats expérimentaux les plus importants. Ces travaux exigeaient la résolution de problèmes théoriques parmi les plus difficiles de l'électrostatique et de la théorie cinétique des gaz.

Dans les années qui suivirent, Paul Langevin développa une série de recherches qui constituent peut-être la partie la plus caractéristique de son œuvre.

Citons sa théorie du dia-

et du paramagnétisme, ses recherches sur le mouvement brownien, sur les fondements de la mécanique de Newton et la dynamique de relativité, l'inertie de l'énergie, la théorie des biréfringences électrique et magnétique.

Le mouvement d'idées suscité par ces travaux est tout à fait considérable. Sa théorie du magnétisme constitue un pont entre les idées d'Ampère et les théories



23 janvier 1872-19 décembre 1946.

quantiques; la théorie des diélectriques de P. Debye est la transposition, au problème électrique, de la théorie du paramagnétisme de Langevin.

L'introduction par P. Weiss de la notion de champ moléculaire ouvrait la voie à la théorie du ferromagnétisme complétant et prolongeant celle du paramagnétisme.

Enfin les développements de la dynamique de relativité trouvaient leurs bases les plus certaines dans les recherches de P. Langevin.

La guerre de 1914-1918 devait incliner l'activité scientifique de Paul Langevin vers des domaines nouveaux et révéler ses qualités d'ingénieur au sens le plus élevé du terme.

Les besoins de la marine civile et encore davantage de la marine militaire exigeaient la mise en œuvre de techniques de sondage, pour la détection des obstacles ou des sous-marins. Avec l'aide de l'ingénieur Chilowski et de ses jeunes élèves, F. Holweck et M. Tournier, il créa la technique des ondes ultrasonores en mettant à profit la découverte des phénomènes piézoélectriques du quartz. Les ultrasons, outre les magnifiques utilisations qui en ont été faites pour la navigation font de plus en plus l'objet d'études de laboratoires quant à leurs propriétés physiques ou leurs actions chimiques ou biologiques.

Perfectionnée de plus en plus, peu avant cette guerre, la technique des ultrasons a joué un rôle essentiel lors de la bataille de l'Atlantique pour assurer aux marines alliées la victoire sur les sous-marins ennemis.

Les recherches de Paul Langevin ont également porté sur la nature des grandeurs physiques analysées à

l'aide de leur caractère tensoriel permettant d'établir si deux grandeurs sont bien de même nature en se comportant de la même manière lors d'un changement de système de référence. Cette analyse lui permettait en particulier de montrer que le champ magnétique et l'induction magnétique ne sont pas des grandeurs de même nature.

Ses éminentes qualités lui avaient valu l'honneur de succéder au grand physicien H.-A. Lorentz pour diriger les travaux des Congrès Solvay.

En dehors du savant il faudrait évoquer aussi le professeur né qu'était Paul Langevin. Son enseignement à l'École de Physique et de Chimie et au Collège de France a contribué à former des techniciens et les savants les plus éminents de la nouvelle génération; ceux qui ont eu le privilège de le suivre ont présent à l'esprit l'extraordinaire clarté d'exposition et le don exceptionnel de clarification de ce maître. L'homme n'était pas moins attachant que le savant, sa générosité d'esprit et de cœur lui faisait un devoir de ne pas rester insensible à toutes les détresses humaines. Ces hautes qualités ne l'empêchèrent pas de subir les persécutions nazies pendant la période d'occupation; les cruelles épreuves infligées à sa famille avec l'exécution de son gendre, Jacques Solomon, physicien plein d'avenir, la déportation de sa fille contribuèrent à ruiner sa santé.

Comment ne pas partager la pensée du grand maître Albert Einstein : « Quand un homme comme celui-là nous quitte, il y a un vide qui semble insupportable pour ceux qui restent. »